

Title	半導体デバイス・材料評価のための分析電子顕微鏡の高度化に関する研究
Author(s)	高口, 雅成
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61853
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

半導体デバイス・材料評価のための
分析電子顕微鏡の高度化に関する研究

提出先 大阪大学大学院情報科学研究科

提出年月 2017年1月

高口 雅成

内容概要

本論文は、筆者が1989年から現在までに株式会社日立製作所中央研究所在職中に行ってきた分析電子顕微鏡装置開発とこれを用いた半導体・材料評価に関する研究と、2010年から大阪大学大学院情報科学研究科において行った分析電子顕微鏡における軽元素の高感度化に関する研究成果をまとめたものであり、次の5章から構成されている。

第1章は、半導体デバイス、材料におけるナノ計測の課題とこれに対応した本研究の目的および達成するための課題について述べ、また本論文の構成を説明する。

第2章では、格子像レベルの高倍率で非点・焦点補正に使える高感度電子顕微鏡用撮像装置の開発について述べる。材料応用研究においては、定量的、動的かつデジタルデータとしてのデータ取得が重要であることを認識した。これに対応するため、分析電子顕微鏡の高度化を図ることとした。まずデータを電氣的に高速で撮像する装置を開発した。静止画記録用撮像装置としては、CCDカメラが一般的であるが、ここでは、ハーピコン撮像管を応用した高感度な2次元撮像装置を開発した。特に性能を最大化するために電子を光に変換するシンチレータの材質と構造の最適化を行ったので、その詳細について述べる。次に、走査透過型電子顕微鏡のための電子線検出器について説明する。電子線をナノメートルサイズに収束して試料面上で走査する走査透過型電子顕微鏡(STEM)は試料構造を反映した透過像のみならず、X線分析器と組み合わせた分析電子顕微鏡としての機能が有用である。ここでもシンチレータ構造の最適化が性能向上に重要な役割を担ったことから、その詳細について述べる。

第3章では、試料を多方向から観察して3次元像を得る3次元電子顕微鏡法の開発と評価結果について述べる。材料やデバイスの観察や分析が高度化していく中、透過型の電子顕微鏡法においては、得られる2次元像は電子線進行方向に対する積算像であり、試料の持つ奥行き構造は像上に積算されてしまい分離できないという本質的課題があった。この問題に対して、高精度に多方向からの観察を行う試料ステージやホルダ、試料作製法を検討し、CT 処画像理技術を融合した3次元電子顕微鏡法を開発したので、装置開発と評価結果の詳細について述べる。

第4章では、走査透過電子顕微鏡をベースにした半導体デバイス解析装置の開発と応用、すなわち、分析電子顕微鏡機能を高感度化することで、従来不可能だった MOS トランジスタにおけるドーパントプロファイルの可視化を行った。n型について

は EDX 型 X 線分析システムを高感度化することで2次元プロファイルの評価を可能とした。p 型については、WDX 型 X 線分析器を応用し、X 線集光レンズを改良することで高感度化を実現した。これについては1次元のイオン打ち込み試料にてドーパントレベルの高感度分析が可能であることを示した。本章ではそれぞれの装置原理と性能評価結果について述べる。

第5章では、本研究で得られた結論をまとめ、設定した当初目標と得られた成果の比較を行うと共に、今後の課題と対策について述べる。

発表関連論文および資料

1. 学会誌

- (1) Masanari Koguchi, Ruriko Tsuneta, Yoshihiro Anan, and Koji Nakamae, Analytical electron microscope based on scanning transmission electron microscope with wavelength dispersive X-ray spectroscopy to realize highly sensitive elemental imaging especially for light elements, Meas. Sci. Technol. 28 (2017) 015904
- (2) Masanari Koguchi, Hiroshi Kakibayashi, Masamitsu Yazawa, Kenji Hiruma and Toshio Katsuyama, Crystal Structure Change of GaAs and InAs Whiskers from Zinc-Blende to Wurtzite Type, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 2061-2065
- (3) Masanari Koguchi, Hiroshi Kakibayashi and Ruriko Nakatani, Observation of Fe-Mn Oxidation Process Using Specimen Transfer Chamber and Ultrahigh-Vacuum Transmission Electron Microscope, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. 4814-4818
- (4) Masanari Koguchi, Hiroshi Kakibayashi, Ruriko Tsuneta, Masahiro Yamaoka, Toshiki Niino, Nobuo Tanaka, Kiwamu Kase and Masaya Iwaki, Three-dimensional STEM for observing nanostructures, J. Electron Microsc. 50(3) :235-241 (2001)
- (5) 高口雅成、柿林博司、辻和隆、田中弘之、砂子沢成人；電子顕微鏡のTV撮像技術(2)：アバランシェ増倍型撮像管を用いる方式の検討；電子顕微鏡 Vol. 33, No.1, p39-42 (1998)

2. 国際会議

- (1) Masanari Koguchi, Kuniyasu Nakamura and Kaoru Umemura, High-Resolution Stress Mapping of 100-nm Devices Measured by Stress TEM, Ext. Abstracts of the 2001 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 2001, pp. 198-199
- (2) Masanari Koguchi, Shigeto Isakozawa and Masaya Iwaki, Failure Analysis by new Scanning Transmission Electron Microscope HD-2000, The 199th Meeting of The Electrochemical Society (Washington DC), 2001, Abstract No. 326

目次

第1章 序論	1
1. 1. 研究の背景	1
1. 2. 研究の目的	2
1. 3. 論文構成	4
第2章 高感度電子顕微鏡像撮像装置	7
2. 1. まえがき	7
2. 2. ハーピコン型撮像管を用いた高感度TEM用撮像装置	7
2. 3. STEM用検出器	41
2. 4. むすび	53
第3章 3次元電子顕微鏡によるナノ構造評価技術	55
3. 1. まえがき	55
3. 2. 3次元電子顕微鏡	56
3. 3. 材料・デバイスの3次元ナノ構造評価	56
3. 4. むすび	62
第4章 分析電子顕微鏡によるドーパントプロファイル計測技術	75
4. 1. まえがき	75
4. 2. 高感度分析電子顕微鏡の装置原理	78
4. 3. EDXによるn型ドーパントプロファイル	90
4. 4. WDXによるp型ドーパントプロファイル	98
4. 5. むすび	105
第5章 結論	107
謝辞	111
参考文献	113
付録図	119

第1章 序論^[1-2,1-3]

1. 1. 研究の背景

電子顕微鏡は、現在の透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)が1931年にドイツ・ベルリン工科大のルスカ(Ernst Ruska)とクノール(Max Knoll)により発明され(後にルスカが1986年にノーベル物理学賞受賞)、1938年にはドイツのジーメンス社から商用機が発売された。日本においては1939年に日本学術振興会第37小委員会(瀬藤象二委員長)を中心に国産化技術の開発が進められ、1940年には早くも国産1号機が実用化されるに至った。当初は倍率1万倍程度、空間分解能50nm程度であったが、光学顕微鏡では波長限界のため観察できない微小なウイルスなどの観察が可能となり、徐々にその性能の向上が進められた。電子顕微鏡の要素技術には、電子銃、集束レンズ、対物レンズ、結像レンズ、検出器などが挙げられる。当初は加速電圧を上げることで電子線を短波長化するとともに、収差が小さく電氣的に安定な回路で駆動させる電子レンズなどの開発が進められ、1950年代以降は空間分解能の向上競争が図られた。1960年代中ごろには空間分解能は1nmを切る商用機が現れ、材料やデバイスに先駆けてナノテク化が実現している。この頃には、電子線を微小に集束できる技術を応用し、原理的には1930年代から提唱されていた走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope、STEM: Scanning Transmission Electron Microscope))が実用化された。こうした電子顕微鏡技術は、金属材料の組織観察やウイルスなどの微細組織評価に広く用いられ、アプリケーション装置も発展していった。すなわち、エネルギー分散型X線分光法(EDX: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)、波長分散型X線分光法(WDX: Wavelength-Dispersive X-ray spectroscopy)、電子線エネルギー損失分光法(EELS: Electron-Energy-Loss Spectroscopy)などである。ちょうど熱電子型電子源だけでなく電界放出型電子源が搭載された電子銃が利用できるようになってきたこと、イオンビームを用いた試料の薄膜化技術が進展したことが背景となり、これら技術がシステム化した分析電子顕微鏡法(AEM: Analytical Electron Microscope)が1980年代後半から大きく発展を遂げた。さらにネガフィルムでの撮像からCCD(電荷結合素子: Charge-Coupled Device)や各種撮像管を用いた撮像にシフトし、暗室作業が不要となる等の観察の効率化に加えてデータの定量化が進み、一方で動的現象を観察できるレベルに撮像速度が向上した。また、電子線ホログラフィ法のように、従来の物理的な構造や組成情報だけでなく試料の持つ電磁場情報を抽出する応用技術も発展した^[1-1]。

これにより分析電子顕微鏡は、当時微細化が急速に進展し、ゲート幅がサブミクロン以下になってきた半導体デバイスの解析に強力なツールとなり、設計試作段階での出来栄評価や、不良解析の主要な役割を担い、半導体技術の進展を大きく支えることになった。筆者が本論文にてまとめる研究を開始した1989年は、まさに分析電子顕微鏡が最先端ナノテク分析装置として半導体デバイス・材料の評価に広く使われ始めた時期に当たる。

1. 2. 研究の目的

付録図1には、ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors)などの各種ロードマップを参考に纏めた電子顕微鏡法に求められる評価課題を示す。2016年現在を中心に前後5、6年を俯瞰したものであり、評価課題として、現在の技術開発の延長で対応できるものと、それでは解がなく新たなイノベーションが求められるものを区別して記載した。評価対象が微細、微量になることによる難しさもあるが、観察環境やスルー putt などの課題もあることがわかる。このうち図 1.1 には、半導体デバイスにフォーカスして評価課題を図示した。評価課題は研究・開発段階と量産やそのあとの不良解析で求められる項目で若干異なる。特に本論文にて対応を図った評価課題を四角で囲った。半導体デバイス以外のナノ材料の計測においても電子顕微鏡の性能向上に対する期待が高まった。本論文で記載した研究に先立ち、材料応用研究として2つの研究成果、すなわち、化合物半導体ウイスカの解析を行い、通常閃亜鉛鉱構造をとる III-V 族材料がウイスカ形成条件ではウルツサイト構造に遷移する現象を電子顕微鏡による解析で初めて見出した^[1-2]。また、超高真空電子顕微鏡と試料搬送装置を用いた Fe-Mn 酸化過程を評価し、酸化メカニズムを検討した^[1-3]。これらの研究を通じて得られた計測トレンドの切り口でまとめ直すと図 1.2 になると考えられる。例えば「構造」に対する高分解能化は、従来高加速化による高分解能が主であったが、近年では収差補正技術がキー技術となり、分解能はナノメートルからピコメートルと進展が著しい。また得られるデータは像であり2次元であったが、CT(Computed Tomography)技術と融合し、3次元構造評価がナノメートルの分解能で可能となってきた。またこれら3次元データから測積などの定量的解釈も進められている。「構造」に対しては、今後は色収差の補正技術の発展により、低加速・低ダメージ観察での高分解能化が期待される。「組成」に対する分析感度の向上は本論文で触れられるように、高感度な2次元組成分布の可視化が可能となった。さらには分析機器自体の高感度化、例えば SDD(Silicon Drift Detector)や TES(Transition Edge Sensor)などの新しい分析機器が実用化されているが、軽元素の高感度分析、究極としては単原子分析などにおいて、今後進展が期待される。「機能」に対する電磁場情報の計測には電子線ホログラフィ法が有用であり、今後の応用が期待される。

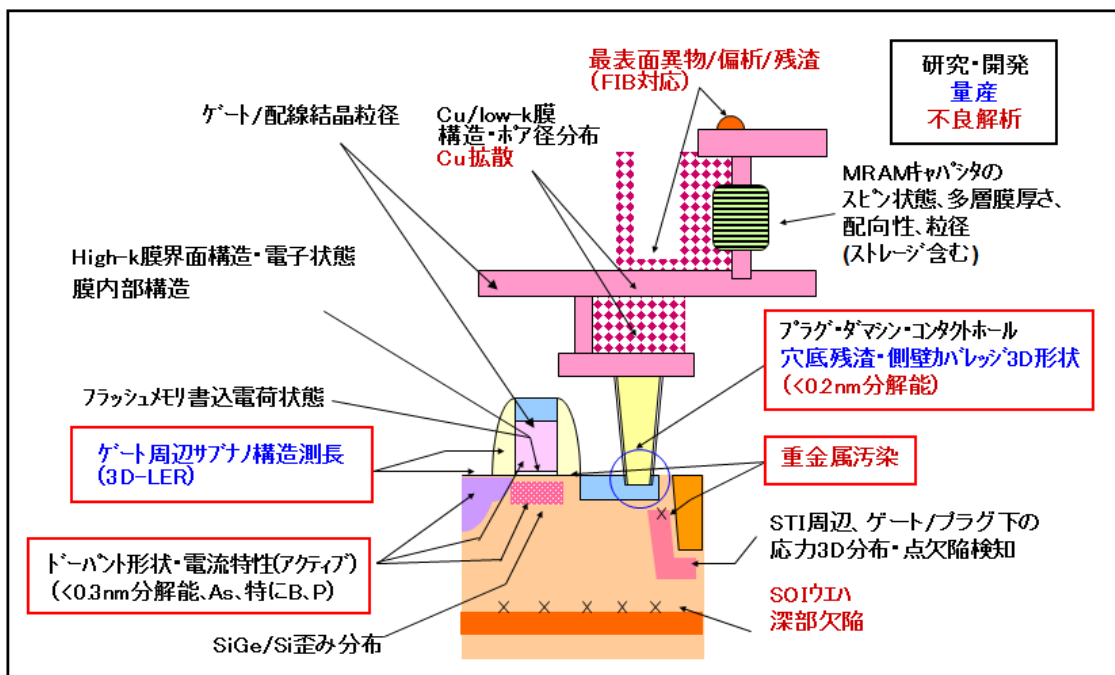


図 1.1 半導体デバイスの評価課題



図 1.2 電子顕微鏡技術のトレンド

上記の半導体デバイスの評価課題および電子顕微鏡技術のトレンドに従い、研究の目標を表 1.1 のように設定した。

第2章では、高感度な2次元像を撮像する装置の開発と分析電子顕微鏡のベースとなる走査透過電子顕微鏡(STEM)の電子線検出器の高感度化を進めた。高倍率像観察では検出器に入射する電子線が画素当たり数電子と低電流量となるため、1電子を十分な S/N(一般に認識限界と言われる $S/N > 3$)で検出できること、および人間の視認限界である8ビット(256 階調)でなく、さらに精密な画像間演算が可能ないように、STEM 像の S/N が 256 を越えることを目標とした。

第3章では3次元構造観察技術について述べる。電子顕微鏡と CT(Computed Tomography)技術と融合することから、試料を大角度に傾斜しながら多数の像を取得していく。これらは手間と時間を要する観察であるため、できるだけ調整の時間を短縮する必要があった。従って、目標としては試料の傾斜精度を高め、 60° 傾斜時でも視野ずれ量が $5\mu\text{m}$ 以下とし、観察画面から目的の視野がはみ出さないことを目標とした。また、試料傾斜角に制限があると CT 処理時にアーティファクトが発生し、3次元再構成像が歪んだものになる。このため、試料傾斜角制限のない全方位観察の実現を目標とした。

第4章では、主に MOS 型トランジスタのドーパントプロファイルの可視化を図った。特にソース・ドレイン間の電流特性を決定する濃度である 0.5%以下の感度と、ドーパント領域のナノメートルオーダーの形態変化や周辺微細構造(例えばゲート絶縁膜)を評価する分解能を併せ持つ分析技術とすることを目標とした。それぞれについては各章でその詳細について述べる。

表 1.1 本研究の課題と目標

研究課題	研究目標	数値目標	記載章
高感度観察	高倍率像の動的観察(非点・焦点補正)	・1電子検出 $S/N > 3$ ・STEM像 $S/N > 256$	第2章
3次元観察	結晶性試料・デバイス構造の3次元観察	・ユーセントリック精度 $< 5\mu\text{m}$ (60° 傾斜時) ・ 360° 全方位観察	第3章
微量元素分析	MOSデバイス中ドーパントマッピング	・検出感度 $< 0.5\text{at}\%$ ・組成像の空間分解能 $< 2\text{nm}$	第4章

1. 3. 論文構成

本論文の構成を図 1.3 に従って説明する。

第2章では、格子像レベルの高倍率で非点・焦点補正に使える高感度電子顕微鏡用撮像装置の開発について述べる。第1章において、材料応用研究においては、定量的、動的かつデジタルデータとしてのデータ取得が重要であることを認識した。これに対応するため、分析電子顕微鏡の高度化を図ることとした。まずデータを電氣的に高速で撮像する装置を開発した。静止画記録用撮像装置としては、CCD カメラが一般的であるが、ここでは、ハーピコン撮像管を応用した高感度な2次元撮像装置を開発した。特に性能を最大化するために電子を光に変換するシンチレータの材質と構造の最適化を行ったので、その詳細について述べる。次に、走査透過型電子顕微鏡のための電子線検出器について説明する。電子線をナノメートルサイズに収束して試料面上で走査する走査透過型電子顕微鏡(STEM)は試料構造を反映した透過像のみならず、X 線分析器と組み合わせた分析電子顕微鏡としての機能が有用である。ここでもシンチレータ構造の最適化が性能向上に重要な役割を担ったことから、その詳細について述べる。

第3章では、試料を多方向から観察して3次元像を得る3次元電子顕微鏡法の開発と評価結果について述べる。材料やデバイスの観察や分析が高度化していく中、透過型の電子顕微鏡法においては、得られる2次元像は電子線進行方向に対する積算像であり、試料の持つ奥行き構造は像上に積算されてしまい分離できないということ本質的課題があった。この問題に対して、高精度に多方向からの観察を行う試料ステージやホルダ、試料作製法を検討し、CT 画像処理技術を融合した3次元電子顕微鏡法を開発したので、装置開発と評価結果の詳細について述べる。

第4章では、走査透過電子顕微鏡をベースにした半導体デバイス解析装置の開発と応用、すなわち、分析電子顕微鏡機能を高感度化することで、従来不可能だった MOS トランジスタにおけるドーパントプロファイルの可視化を行った。n型については EDX 型 X 線分析システムを高感度化することで2次元プロファイルの評価を可能とした。p型については、WDX 型 X 線分析システムを応用し、X 線集光レンズを改良することで高感度化を実現した。これについては1次元のイオン打ち込み試料にてドーパントレベルの高感度分析が可能であることを示した。本章ではそれぞれの装置原理と性能評価結果について述べる。

第5章では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題について述べる。

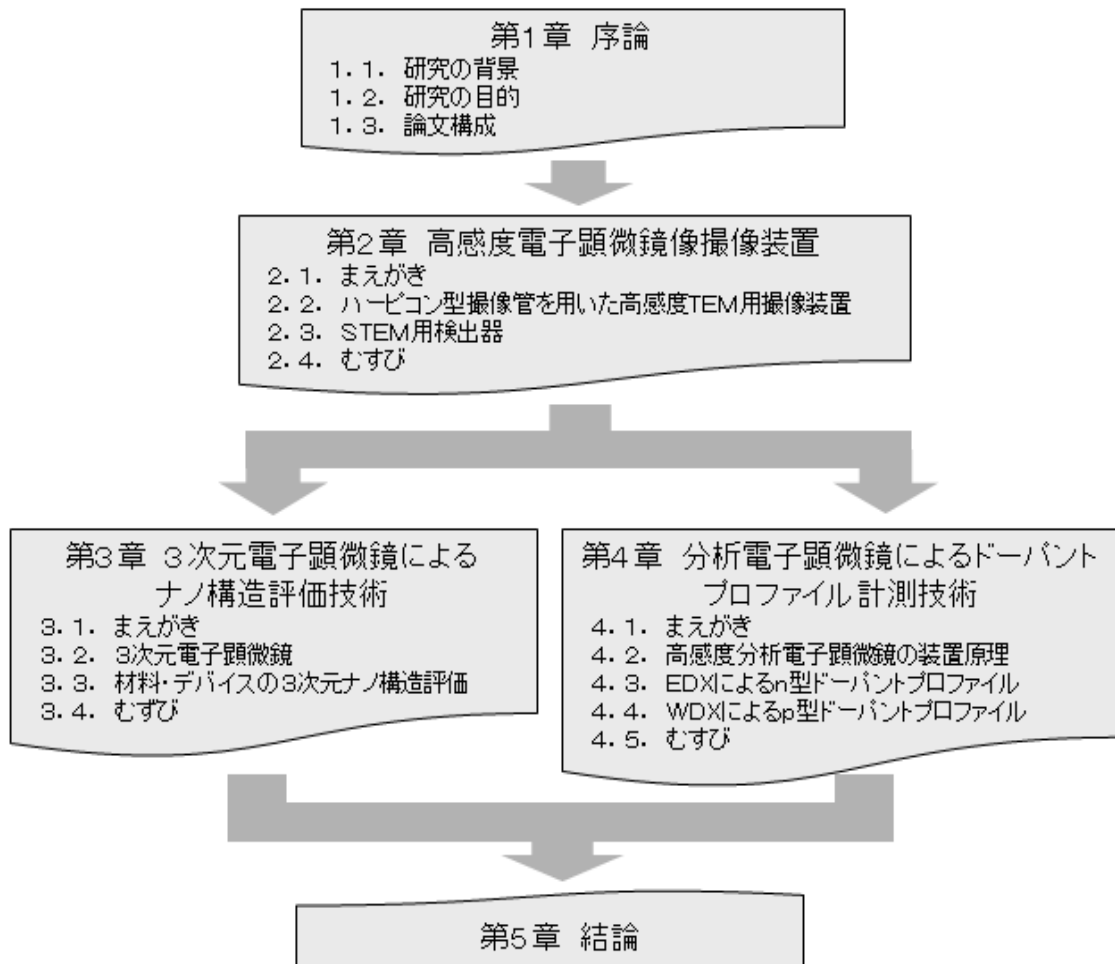


図 1.3 論文の構成

第2章 高感度電子顕微鏡撮像装置^[2-10]

2.1. まえがき

本章では、前半部で低ダメージ観察のための高感度電子顕微鏡撮像装置の開発について述べる。すなわち、材料応用研究においては、定量的、動的かつデジタルデータとしてのデータ取得が重要である。静止画記録として CCD カメラが一般的であるが、ここでは、アバランシェ増倍型の撮像管を応用した高感度な2次元撮像装置を開発する。特に性能を最大化するために電子を光に変換するシンチレータの最適構造を検討することにしたので、その詳細について述べる。半導体デバイスの微細化に伴い、高分解能観察と分析の必要が高まった。後半では、これに対応するための走査透過型電子顕微鏡の開発について述べる。電子線をナノメートルサイズに収束して試料面上で走査する走査透過型電子顕微鏡(STEM)は、試料構造を反映した透過像のみならず、X線分析器と組み合わせた分析電子顕微鏡としての機能が有用であり、材料やデバイスの分析に広く用いられるようになった。本研究はその先駆けとして、特に 200kV の加速電圧の STEM の性能向上に重要な役割となったシンチレータ構造の最適化と電子線検出器の性能向上について、その詳細を述べる。

2.2. ハーピコン型撮像管を用いた高感度TEM用撮像装置

2.2.1 研究の背景

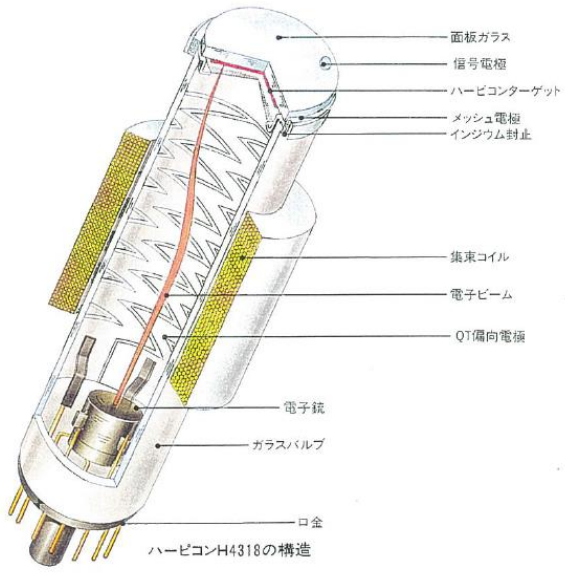
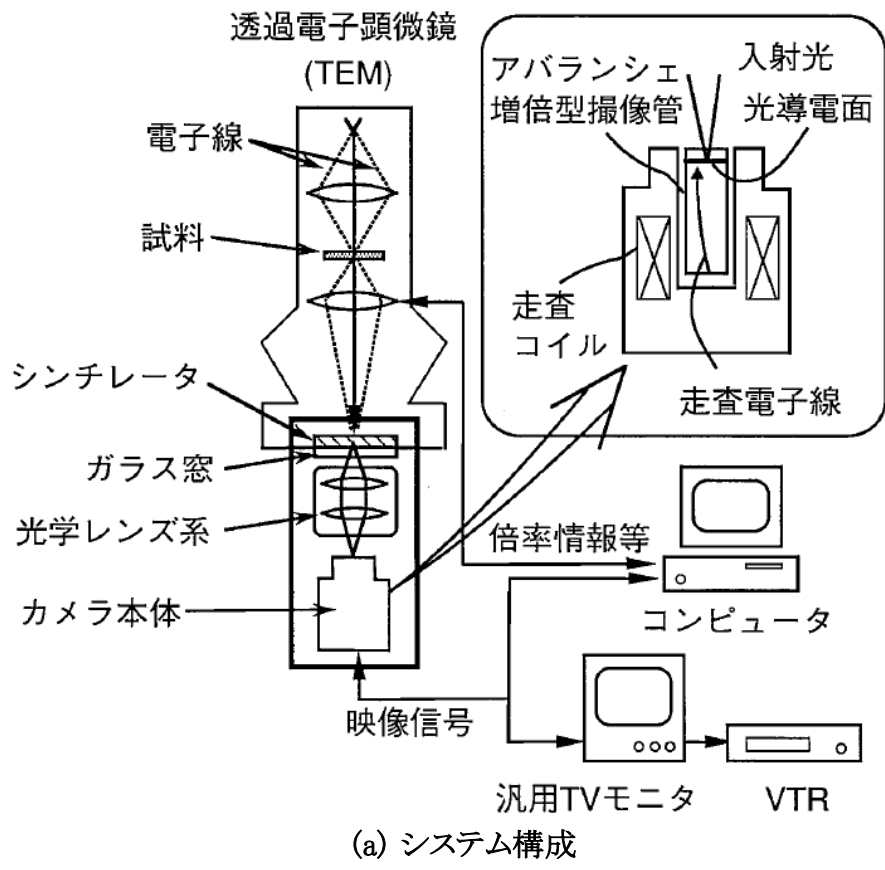
電子顕微鏡の像観察・記録装置の性能として、例えば視野探し、非点・焦点合わせを初めとする動画観察による各種調整では、高感度かつ高速性(フレーム 30Hz 以上)が、静止画記録では、高解像度(画素数)が要求される。こうした課題に対処するために、CCDや各種撮像管、イメージインテンシファイヤを用いた電子顕微鏡用カメラが既に幾つか実用化されているが、何れも上記の要求を同時に満足するに十分な性能を獲得していない^[2-1,2-2,2-3]。そこで、従来撮像素子(例えばサチコンやCCD)の数十倍以上の量子効率を有し、高感度観察が可能であること、NTSC(National Television System Committee)映像等による高速リアルタイム観察が可能であること、信号読みだし走査電子線制御による高精細撮影が可能であることから、アバランシェ増倍型撮像管(High-gain Avalanche Rushing amorphous Photoconductor: HARPICON: 商標ハーピコン)^[2-4]に着目し、1台で高感度な動画観察と高精細な静止画記録の両立を目的とする電子顕微鏡用カメラの開発を行うことにした。目標としては、撮像装置に 100kV の電子を1電子入射した場合の像 $S/N > 3$ とした。すなわち、電子顕微鏡で格子像を観察するためには、40 万倍程度以上の高倍率で高速リアルタイムに非点・焦点合わせを行う必要がある。この場合、画素単位には数電子程度の入射しかない。このため、これを十分に実行するには、1電子入射した場合にもノイズ成分の3倍程度の信号量が必要と

考え、これを目標値とした。

2.2.2 装置構成

図 2.1 に装置の基本構成を示す。本装置は大きく分けて以下の要素、即ち、シンチレータ、光学レンズ、アバランシェ増倍型撮像管、カメラ本体、コンピュータ、モニタから構成される。また、観察室下部の大気側に取り付ける構造とし、既存のTEMに設置可能とした。

TEMで形成された電子線像はシンチレータにおいて光像に変換される。シンチレータは、入射電子線の散乱を抑えるために薄膜化され、短波長可視光を透過可能な石英ガラス基板上に固定される。このガラス基板により大気と真空の境界が形成される。また、チャージアップ防止と背面反射光集光のため、電子線入射面側にはアルミ膜が蒸着される。シンチレータで発生した光像は、光学レンズにより撮像管の光導電膜上に結像される。本方式では、アバランシェ増倍型撮像管固有の構造から、現在のところ光学レンズによる結像が必須となっている。光導電膜にて光像は信号電荷に変換・増幅され、カメラ本体にて制御される走査電子線により、映像信号として出力される。映像信号はコンピュータに表示・記録されるほか、高速な NTSC 信号が汎用TVモニタやVTRに出力される。コンピュータはカメラ本体の動作条件を指示するほか、ラインプロファイル測定等の画像解析や、TEM本体との通信により、例えば倍率情報を読み取り、画像上の任意の2点間の間隔を表示する測長機能等を有している。



(b) アバランシェ増倍型撮像管

図 2.1 アバランシェ増倍型撮像管を用いた装置構成概略図

2. 2. 2. 1 撮像管

光導電膜に Se 系非晶質半導体を用いたアバランシェ増倍型撮像管は、実効的な量子効率、即ち入射光子1個が作る電子-正孔対が 50 を超える高い感度と共に極めて少ない雑音特性を持ち、残像が少なく、TV,VTRに用いられている NTSC(National Television System Committee)方式はもとより、より高精細な HDTV(High Definition Television)方式でも威力を発揮している^[2-4]。図 2.2 にこの撮像管の動作原理を示す。透明電極を透過して非晶質セレン(a-Se)光導電膜内に入射した光は、膜内で電子正孔対を生成する。正孔は透明電極-ビームランディング層間に印加されたターゲット電圧(V_T)によりアバランシェ増倍を起こしながらビームランディング層に到達して蓄積される。信号読み出し用の走査電子ビームをビームランディング層に照射することにより、蓄積された正孔量との差分電流を、負荷抵抗を介して信号電圧として検知できる。本方式では、専用の読みだし線を持たない計測用フルフレーム型 CCD と異なり、信号の読みだしを露光と並行して行なえるため、読みだし時の露光遮断用シャッタが不要であり、高速かつ安定な動画出力が可能である。一般に、光導電膜厚とこれに引加するターゲット電圧を増大させることにより増倍率も増大するが、本開発においては光導電膜厚 8 μm 、対サチコン比 64 倍増倍率の1インチ製品撮像管(Hitachi SUPER-HARPICON H-4441)を使用した。図 2.3 にはこの撮像管のターゲット印加電界と青色フィルタ光照射時のアバランシェ増倍率の関係を示した。ターゲット電圧 200~600V の広い印加電界領域で増倍率が1(量子効率もほぼ1)近傍で飽和し、700V 以上の印加電界でアバランシェ現象のため急激に増倍率が増加する。そして、約 860V で増倍率は 64 に達する。このとき、最大信号電流は 0.8 μA 、暗電流は 2nA 以下である。アバランシェ増倍型撮像管においては、従来の撮像管で見られる焼き付きは極めて少ない。レーザー光の直接入射実験を行った結果、電子回折パターン透過電子スポット撮影時の約 1000 倍強度相当の光を2時間以上連続照射したが、撮像管に対する影響は認められなかった。電子顕微鏡の回折像以外の一般の像観察においてはこれほどの強度の発光を得ることはできず、撮像管の焼き付きは問題としないと考えた。

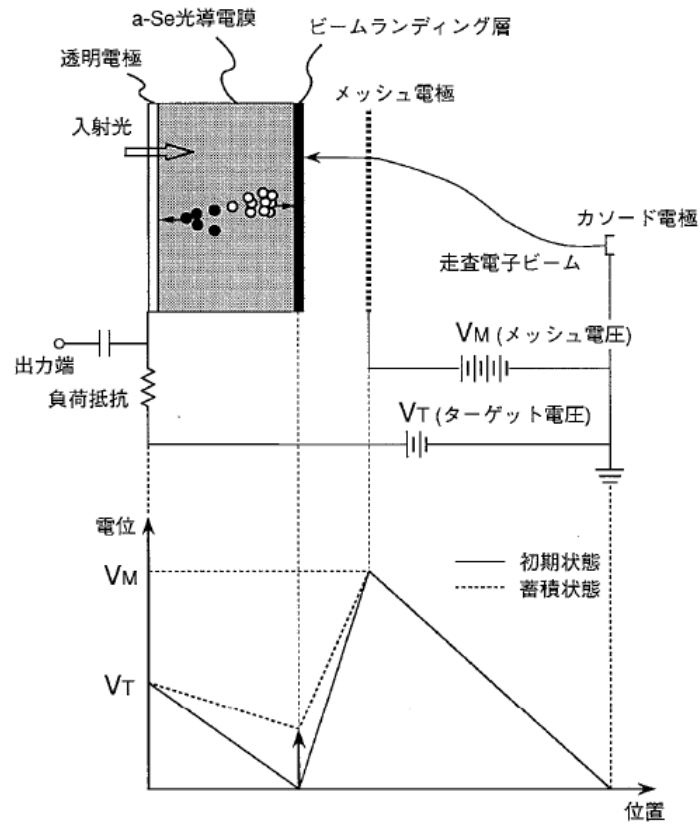


図 2.2 アバランシェ増倍型撮像管の動作原理

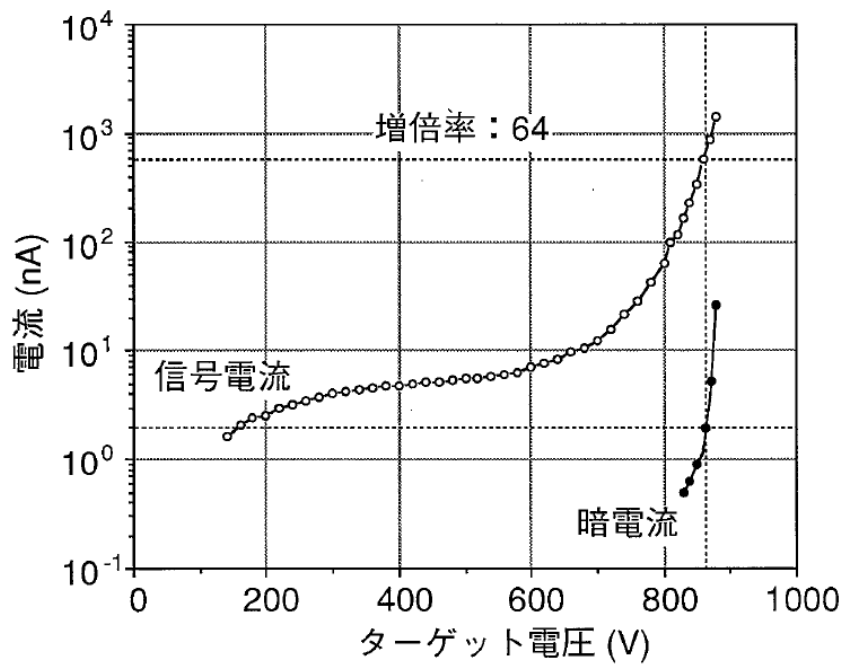


図 2.3 増倍率64倍撮像管の電流電圧特性

2.2.2.2 カメラ制御部

本装置は1台で動画観察と静止画記録の両立を目指している。そこで視野探し、非点・焦点調整などの動画観察においては、図 2.4(a)図示の NTSC 走査方式(走査線 525 本、フレーム 30Hz)を用い、画像をTVモニタにリアルタイム表示し、静止画記録においては、カメラ本体で後述する信号読み出し電子線走査を制御することにより、コンピュータ上に動画と同一視野のデジタル記録(1024×768 画素、10bit 階調)を行なうことにした。動画観察で NTSC 走査方式を用いているため、動画像は直ちに家庭用VTRに記録できるという特長がある。

ここで、走査線数 525 本用の電子銃で 768 本の高解像度走査を行なう場合、電子線幅は設定された走査線幅以上の広がりを持っており、NTSC 方式と同様の飛び越し走査では、走査線幅の解像度が達成されないという問題があった。この問題に対処するため、順次走査を可能とする制御回路をカメラ本体に設けた。図 2.5 において、走査線幅を h 、走査電子線ビーム直径を $2r$ とすると、通常 $h < 2r$ が成り立つ。図 2.5(a)に示した飛び越し走査の場合、奇数本目の走査中に隣の偶数本目の走査線上の多くの蓄積電荷を読み取るため、偶数本目の走査線上の情報が欠け、解像度の劣化を招く($h < \text{resolution} < 2h$)。一方、図 2.5(b)に示した順次走査では飛び越し走査時と同様に隣の走査線上の電荷も多少読み取るが、どの走査線も同じ幅に渡って電荷を読み取るため、走査線幅の解像度は常に維持される($\text{resolution} = h$)。

更に本装置には、強度の弱い電子顕微鏡像でも十分な S/N 像が得られるように、間欠走査機能を設けた。間欠走査とは、1フレーム分の走査を終了した後、設定時間(以降間欠時間と呼ぶ)信号読み出し電子線走査を中断し、その間に光導電膜には光を照射、膜内に電荷を蓄積させる走査方法のことである。本装置では、間欠時間は0～8秒の間で任意に設定を可能とした。結局静止画記録時には、図 2.4(b)図示の順次間欠走査を用いることにした。これより、例えば通常のTVレート観察で低入射光量のため3以下となる像 S/N は、1/2 秒の信号電荷蓄積により60以上へ向上することが分った。

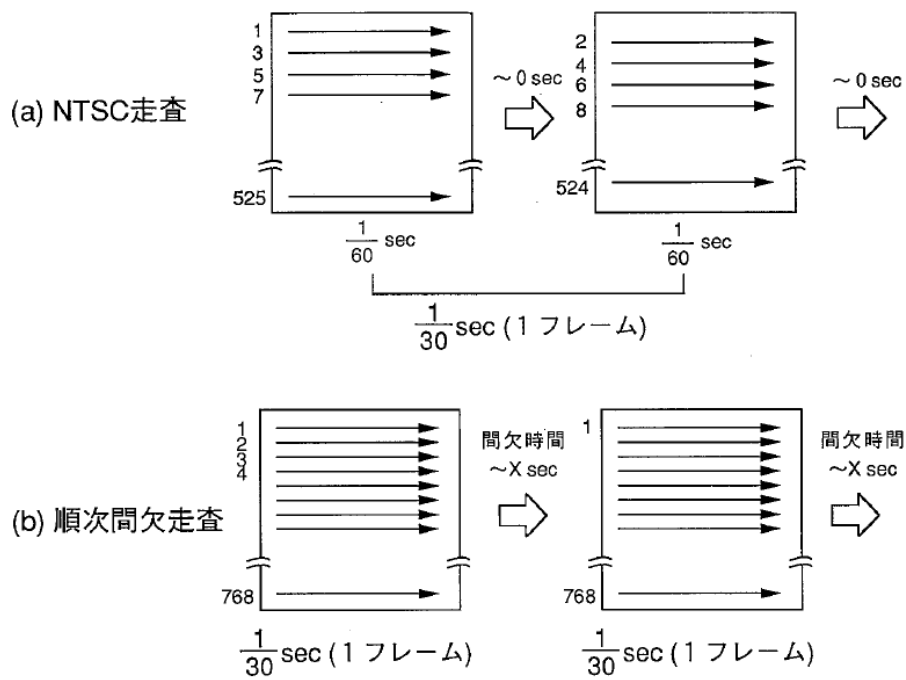


図 2.4 撮像管の走査方式

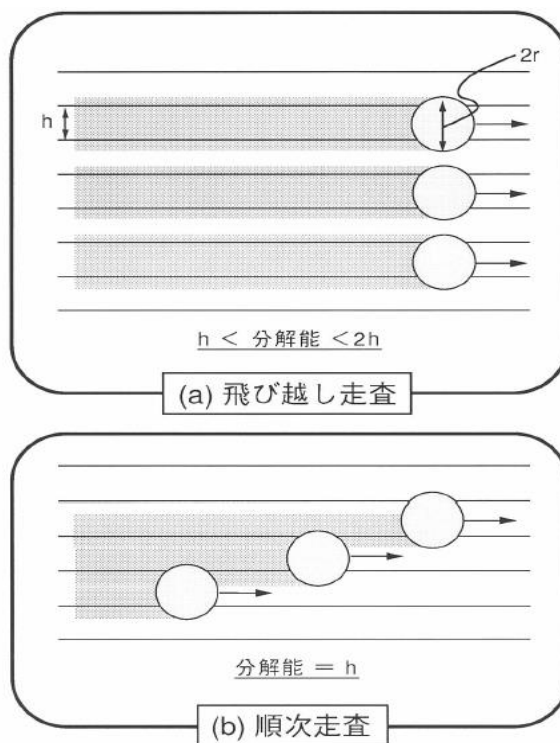


図 2.5 走査方式と解像度
(h (走査幅) $< 2r$ (ビーム直径) $< 2h$ のとき)

2. 2. 2. 3 シンチレータ

現在、放射線検出器に用いられるシンチレータは目的に応じて多様にあり、今回予備実験や机上検討を含めて検討の俎上に載せた材料とその特性の一覧を表 2.1 に示す^[2-11, …, 2-16]。シンチレータの材料を決定するにあたり、(i)発光量、(ii)最適シンチレータ厚さ、(iii)シンチレータ表面及び内部での電子線の散乱量、(v)シンチレータ表面及び内部での蛍光の散乱/吸収量、を検討する必要がある。表1記載のシンチレータのうち、潮解性のあるものは、缶内に密閉して使う必要があり、電子線などの荷電粒子検出には不適であることから、まず初めに選択から除外した。次に発光量を検討した。高感度カメラを実現するためには、2~300keV の電子線照射時に、シンチレータ発光量ができるだけ大きいことが要求される。表1には、NaIシンチレータの発光量を100とした、対 NaI 発光量(メーカーカタログ値)を纏めてある。しかしハーピコン管は、入射光の波長によって1次量子効率が異なっており、400nm の光に対し最大である。図 2.6 に各種撮像素子の分光感度特性と3種類の代表的なシンチレータの発光分布特性を示す。例えば、従来広く用いられてきたYAGのエネルギー変換効率はGSOにそれほど劣らないが、最大発光波長が 550nm であるため、この波長でのアバランシェ増倍型撮像管の感度はGSO発光像(最大発光波長 430nm)撮影時の約 60%程度に減少し、この結果GSOが適当であることが分かる。このため、電子顕微鏡撮影に有効な光量は、対 NaI 発光量×1次量子効率である。そこでこれを有効発光量と名付け、シンチレータごとに算出した結果を表1に併記した。ここで、有効発光量が 10 以下のものは明らかに低感度であり、次に選択から除外した。ZnS(Ag)やGOS($Gd_2O_2S(Pr, Ce, F)$)^[2-7]も発光量が上記候補より数倍大きく魅力的な候補材であったが、前者は 10mm 程度、後者は 100 μ m程度の粒径を持つ多結晶体であり、像中に粒界線や著しい明るさムラが認められたため、最終的に除外した。

こうした予備検討の結果、TEM向けシンチレータとして従来のYAGに置き換わる可能性のある材料は、オキソシリケート系シンチレータの1種であるGSO($Gd_2SiO_5(Ce)$ 、Ce=0.5mol%)単結晶と $CaF_2(Eu)$ 単結晶であることが分かった。GSOの特徴は以下の通りである^[2-5, 2-6]。即ち、(1)大きな単結晶を作製可能であり、(2)潮解性が無く、(3)原子番号・密度が大きいため($Z_{eff}=59$, $\rho=6.71$)阻止能が大きく、(4)大発光であり、(5)残光が少なく、(6)耐照射損傷特性が極めて優れ($Co^{60}-\gamma$ 線の耐照射損傷 10^8 rad; YAG等の一般の無機単結晶シンチレータでは $10^3\sim 10^8$ rad)、(7)放射線計測(γ 線計数)や医療機器(X線CT)に実績があり、そして次に述べるように、(8)アバランシェ増倍型撮像管の分光感度特性に合った発光波長分布を持つ等の特長が挙げられる。一方、 $CaF_2(Eu)$ は上記の特長のうち(1)(2)(3)(4)は同様であり、特に発光量がGSOより大きい可能性があり、評価の対象とした。

表 2.1 シンチレータ特性一覧

シンチレータ	発光量 (対NaI比)	最大発光 波長(nm)	有効発光量 (対NaI比)	減衰定数 (nsec)	屈折率	密度 (g/cm ³)	潮解性	融点(°C)	その他
NaI(Tl)	100	415	100	230	1.85	3.67	yes	651	
CsI(Na)	80-85	430	78-83	630	1.84	4.51	yes	621	
CsI(Tl)	45-50	530	30-34	1000	1.80	4.51	slightly	621	
CsI(pure)	4-8	310	1	78	1.80	4.51	slightly	621	
BGO (Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂)	10-20	460	9-18	300	2.15	7.13	no	1050	high Z; γ線検出に使用
BaF ₂	2 20	220 325	~0 10	0.6 630	1.58 1.50	4.88	slightly	1354	高速検出可能
CaF ₂ (Eu)	50	435	48	940	1.44	3.19	no	1418	low Z; α, β線検出に使用
CdWO ₄	30-50	470	28-46	15000	2.30	7.90	no	1325	high Z; X線CTに使用
CsF	5	390	5	5	1.48	4.11	very	682	
ZnS(Ag,Cl)	130	420	126				no		粉末、小粒子(1-2 μm)
ZnS(Ag)	130	450	126	70	2.36	4.09	no	1850	多結晶(粒径; 10mm以上)
Sr ₂ P ₂ O ₇ (Eu)	1.9	420	1.9				no		粉末
YAG(Ce) (Y _{3-x} Ce _x Al ₅ O ₁₂)	35	550	20	70	1.83	4.55	no	1970	Gatan622SCに使用
YAP(Ce) (YxCe _{1-x} AlO ₃)	45	370	43	40		5.35		1875	
GOS(Pr,Ce,F) (Gd ₂ O ₂ S)	90-120	510	70-94	2600	2.2	7.25	no		Gatan679Iに使用
GSO(Ce) (Gd ₂ (SiO ₄)O)	25	430	24	56 600		6.71	no		
YSO(Ce) (Y ₂ (SiO ₄)O)	25	420	24	37 82		4.54			
LSO(Ce) (Lu ₂ (SiO ₄)O)	75	420	73	12 40		7.4			

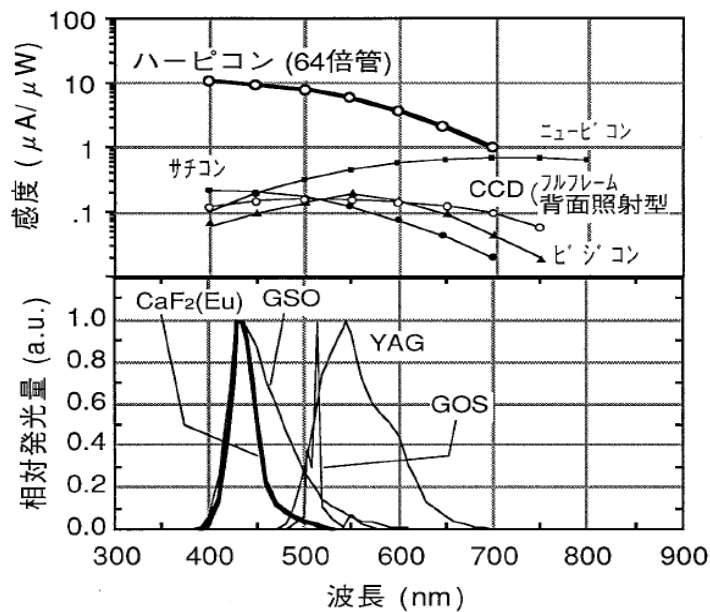


図 2.6 撮像素子分光感度特性とシンチレータ発光分布特性

2. 2. 2. 3. 1 シンチレータの分解能・発光量評価手法

一般的なTEM、すなわち 100kV 以上の加速電圧での電子線像の撮像においては、電子線がシンチレータ内で散乱して広がるため、厚いバルクのままのシンチレータを用いることができず、例えば従来 CCD カメラでは YAG(Ce) 単結晶を $50\ \mu\text{m}$ に研磨して用いている。シンチレータは薄くするほど電子線の散乱が抑えられ像の分解能が向上するが、電子線が励起する光量が低下するため像が暗くなる。このため、加速電圧ごとに像分解能(=シンチレータ内電子線広がり)と像感度(=発光量)の評価を行い、最適なシンチレータ膜厚を決定する必要がある。以下に評価法について記載する。

まずシンチレータの発光量は照度計(Sony Techtronix 製)を用いて測定した。照度計の出力は放射束量であり、光子数に換算する必要がある。そこで、入射光波長と撮像管の一次量子効率を考慮し、以下の式 2.1 を用い、単位照射電流、受光面積、時間当たりの発生光子数を有効発光量として算出した。尚、発光波長は波長分布を持つが、この計算では便宜上最大発行量の波長を発光波長と近似した。測定条件を揃えるためにシンチレータの発光領域はしぼりを用いて 10mm 径とした。

有効発光量(光子/nA/m²/sec)

$$= \text{照度(mW)} / \text{発光波長(8eV)} \times \text{一次量子効率} / \text{照射電流(nA)} / \text{受光面積(m}^2\text{)}$$

.....式 2.1

次に解像度評価法について述べる。

1. 図 2.7 に示したように、厚さ $200\ \mu\text{m}$ の Cu 板(以降マスクプレートと呼ぶ)を走査線に平行になるようにシンチレータの直上に設置し、電子線を平行照射してマスクプレートの影絵を撮影する。
2. 撮像装置からの画像信号を計算機に取り込み、マスクプレートの境界面に対して垂直方向に強度プロファイルを測定する。ここで強度プロファイルは、統計を上げ測定誤差を抑えるために 50 本のラインプロファイルの積分とする。ここでのプロファイルをエッジ広がり関数と呼ぶ。
3. 強度プロファイルを微分し、線広がり関数を求める。この微分プロファイルから解像度を定める主要因のひとつであるシンチレータ内での電子線広がりを強度変化の急峻性から評価できる。ここでは、ピーク波形の半値幅を解像度として扱うこととする。

この方法の特長は、信号強度の大小、カメラのノイズやシェーディングに起因したプロファイルの揺らぎに関係なく定量的な解像度評価が可能であることである。図 2.8 にエッジ広がり関数と線広がり関数の典型的な測定例を示す。ここでは、TEM の加速電圧は 100kV、シ

シンチレータは厚さ $50\ \mu\text{m}$ のGSOである。この解析から、この条件でのシンチレータ内の電子線広がり半値幅で2.0画素であることがわかる。尚、線広がり関数はフーリエ変換することで変調伝達関数、すなわち光学伝搬素子における解像度変化を示す指標を得ることができる。各関数の関係を付録図2に示す^[2-8]。

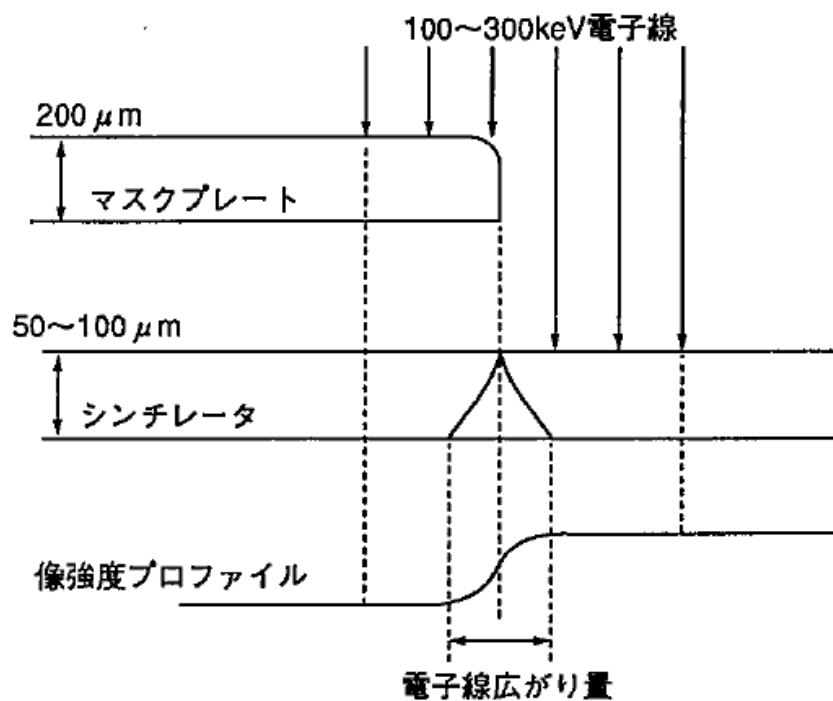


図 2.7 解像度評価方法

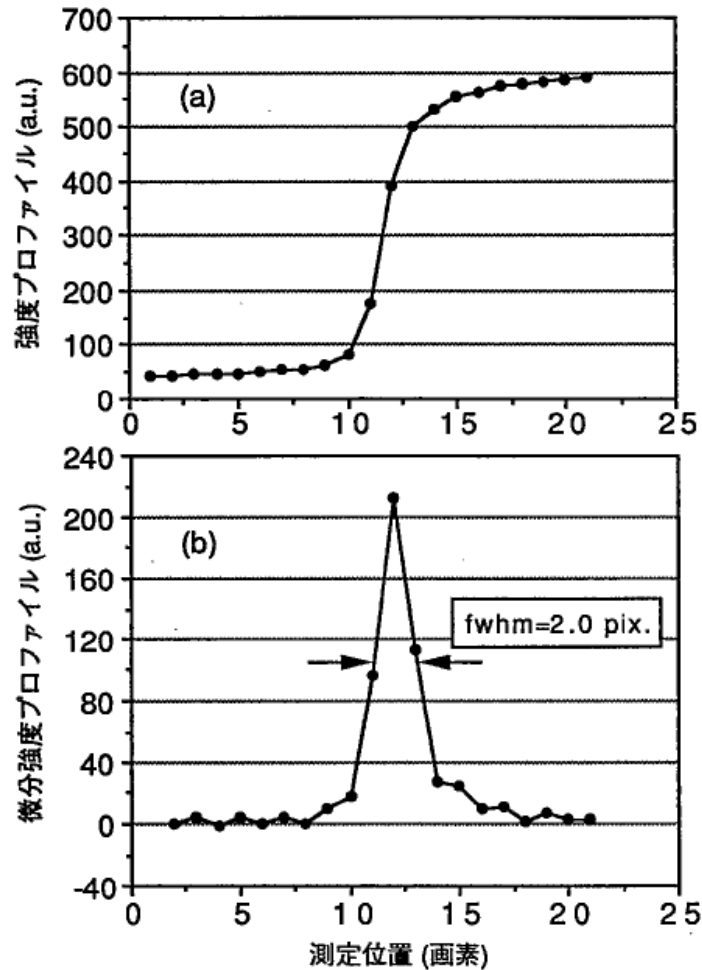


図 2.8 エッジ広がり関数(ESF)と線広がり関数(LSF)の測定例
(TEM 加速電圧:100kV、シンチレータ:GSO (厚さ $50 \mu\text{m}$))

2. 2. 2. 3. 2 シンチレータの分解能・発光量評価結果

ここでは、GSOと $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータの評価結果を述べる。以下に述べる理由より、加速電圧ごとに最適な膜厚があると考えられる。電子線はシンチレータに入射後、非弾性散乱(内殻電子励起、電子雲プラズモン励起ほか)および弾性散乱(ラザフォード散乱)により軌道を変え、入射軸からずれていく。従って、一般にはシンチレータを厚くするに従い、電子線の散乱量が大きくなり、解像度低下(像のぼけ)を招く。一方、非弾性散乱により電子線はシンチレータにエネルギーを付与する。ここではシンチレータを厚くするに従い、電子線の経路長が大きくなり付与エネルギーが大きくなるため、シンチレータの発光量は増し、カメラは高感度になる。このように感度と解像度は、試料厚さに対して

トレードオフの関係にあると予想された。また、加速電圧の増加にともないシンチレータ内での電子線の広がりや抑制されるが、突き抜ける割合も増し、発光量は低下する。従って、TEM 加速電圧に対しても同様にトレードオフの関係にある。本研究では、加速電圧、シンチレータ厚さと感度、解像度の関係を調べ、これらを総合的に判断してシンチレータ厚さを最適化することにした。

図 2.9 に GSO シンチレータ有効発光量の TEM 加速電圧(100,150,200,250,300kV)、シンチレータ厚さ(50,60,80,100 μ m)依存性の測定結果を纏めた。図 2.9 から以下のことが明らかとなった。

- (1) TEM 低加速電圧側(≤ 150 kV)では、シンチレータ厚さに依らず発光量は一定であり、高加速電圧側(≥ 200 kV)では、厚さと共に発光量は増大する。
- (2) 加速電圧に対し発光量に最大値があり、最大値を越えると、高加速電圧ほど発光量が低下する。
- (3) (2)で述べた発光量の最大値は、シンチレータ厚さが薄いほど低加速電圧側にある。

図 2.10 は解像度の TEM 加速電圧(100,200kV)、シンチレータ厚さ(50,60,70,80 μ m)依存性の測定結果を纏めた。図 2.10 から以下のことが明らかとなった。

- (1) シンチレータが厚いほど、解像度が劣化するが、100kV,200kV とともに 70 μ m 以上ではほぼ一定値に飽和する。
- (2) 解像度は測定したシンチレータ厚さ全域で 100kV の方が 200kV より良好である。

上記の発光量、解像度評価結果より、GSO シンチレータの場合、TEM 加速電圧が 100kV と 200kV の場合のシンチレータ厚さが決定できる。すなわち 100kV の場合は、厚さに依らず発光量が一定であるため、解像度の点で薄い方が良く、従って一義的に厚さ 50 μ m が最適であることが分かった。一方 200kV では、発光量を重視した場合は厚さ 60 μ m、解像度を重視した場合は厚さ 50 μ m が望ましいという結論を得た。しかしながら、GSO シンチレータを搭載した予備評価の結果、カメラの特性を活かした観察においては発光量重視の設計が必要であり、非点調整などの高倍率での動的観察では、発光量は 50×10^2 光子/nA/m²/sec 以上必要であった。このことから、解像度が犠牲になるが、厚さを 80 μ m とする必要がある。

次に CaF₂(Eu)シンチレータの評価結果を示す。図 2.11 には、TEM 加速電圧(100,150,200,250,300kV)、シンチレータ厚さ(50,60,80,100 μ m)に対する CaF₂(Eu)シンチレータの発光量変化の測定結果を纏めた。また、比較のため、上で採用厚さとして決定した 80 μ m 厚さの GSO の発光量変化を併せて記載した。図 2.11 から以下のことが明らかとなった。

- (1) 加速電圧 100kV での CaF₂(Eu)の発光量は、厚さによる差はほとんど無く、80 μ m 厚の GSO に対して、発光量は約 4.2 倍であった。
- (2) 加速電圧に対し発光量に最大値があり、最大値を越えると、高加速電圧ほど発光

量が低下する。

(3) (2)で述べた発光量の最大値は、シンチレータ厚さが薄いほど低加速電圧側にある。

以上の結果は、以下のように考察される。低加速電圧(=100kV)では、電子線は全てシンチレータ内で停止しているため、シンチレータ厚さに依らず平均の付与エネルギー量、つまり発光量は加速電圧ごとに一定である。また、高加速電圧(≥ 150 kV)では、電子線はシンチレータを突き抜けるため、薄いシンチレータから順に発光量低下を始める電子線がシンチレータを突き抜ける際、付与エネルギー量はベーテ(Bethe)の公式から明らかのように、 $\Delta E \propto \rho / E$ (Eは荷電粒子のエネルギー、 ρ は密度)である。これより、発光量は高加速電圧ほど低下する現象が説明される。このように、シンチレータの発光量については定性的な説明が良くつくことが分かった。また、密度が $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ の 2.1 倍ある GSO では、 ΔE が大きく、同一厚さのシンチレータでも阻止能が大きい。このため、例えば $80 \mu\text{m}$ 厚の $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ では、200kV の電子線は突き抜けを起こしているのに反し、 $80 \mu\text{m}$ 厚の GSO では、殆ど停止していると解釈できる。

図 2.12 には、TEM 加速電圧(100,150,200,250,300kV)、シンチレータ厚さ(50,60,80,100 μm)に対する $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータの解像度変化の測定結果を纏めた。比較のため、 $80 \mu\text{m}$ 厚さの GSO の解像度変化を併せて記載した。図 2.12 から以下のことが明らかとなった。

- (1) 低加速電圧(≤ 200 kV)での解像度は、厚さに依る差はほとんど無く、加速電圧の増加に従い劣化する。
- (2) 加速電圧に対し解像度に最大値があり、最大値を越えると、高加速電圧ほど解像度が低下する。
- (3) (2)で述べた解像度の最大値は、シンチレータ厚さが薄いほど低加速電圧側にある。

以上の結果は、以下のように考察される。解像度はシンチレータ内での電子線の3次元的な広がり量に強く依存している。従って、電子線が低加速電圧の場合、シンチレータへの侵入深さが小さく、電子線の分布が小さいため、解像度は小さい。また、前の議論から示唆されるとおり、低加速の場合(=100kV)、殆どの電子線がシンチレータ内で停止するため、シンチレータ厚さに依る差はほとんど無い。一方、加速電圧が増加するほど、またはシンチレータ厚さが薄いほど、シンチレータを突き抜ける電子線数が増大し、この結果電子線の分布が小さくなり、解像度は向上する。

上記のように、解像度に最大値があることは、発光量と同様であるが、最大値を示す加速電圧が、解像度の方が発光量の場合より高加速電圧側に表れる点が興味深い。この現象は、図 2.13 で定性的に説明できる。図 2.13 には、 $100 \mu\text{m}$ 厚さの $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータに 100,200,300kV の電子線を点入射した場合の電子線軌跡包絡線の推定形状を図示した。100kV 入射電子線の場合、殆どの電子線はシンチレータで停止して

おり、図示した玉ねぎ形に発光領域が広がっている。次に 200kV 入射電子線の場合、多くの電子線がシンチレータ内を突き抜けており、発光量の低下が始まる。しかし、発光領域は最大幅で玉ねぎ形の胴体部分が残っており、撮像管側から見た電子線広がり幅は、殆ど変わらないと考えられる。さらに 300kV 入射電子線の場合、発光領域は玉ねぎ形の首部分が残ることになり、この結果、発光量だけでなく、電子線広がり幅も急激に減少する。このように、電子線突き抜けとともに感度は直ちに低下を始めるが、解像度は感度より遅れて低下が始まるものと説明できる。

上記の発光量、解像度評価結果より、TEM 加速電圧ごとに、観察目的に応じた最適な $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータ厚さを決定できる。すなわち 100,150,200kV の場合は、厚さに依らず解像度が一定であるため、感度の点で厚い方が良い。従って 100,150,200kV の TEM 用には、一義的に厚さ $100\ \mu\text{m}$ (もしくは研磨なしのバルク結晶のまま) が最適であることが分かった。一方 250,300kV では、発光量を重視した場合はなるべく厚く、解像度を重視した場合はなるべく薄いものが望ましいことがわかった。しかし 250,300kV で薄いシンチレータ ($50,60\ \mu\text{m}$ 厚) を用いた場合は、従来の GSO シンチレータ使用時に比べ、感度向上が僅かであり、適当ではないと判断した。一方、事前の像観察試験より、解像度が 2.8 画素程度までが望ましいことが分かっており、厚いシンチレータ ($100\ \mu\text{m}$ 厚) を用いた場合は、解像度の点で満足できない。従って 250,300kV の TEM 用には、厚さ $80\ \mu\text{m}$ が適当であるとの結論を得た。

$80\ \mu\text{m}$ -GSO シンチレータに対する $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ を用いた場合の改善効果を図 2.14 に纏めた。図 2.14 から明らかなように、全ての加速電圧領域で、解像度を維持したまま 2 倍以上の感度の向上を図ることができた。特に低加速電圧側、即ち 100~200kV において、約 4.2 倍の感度向上を図ることができた。この結果、シンチレータとしては $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ を標準として採用することにした。一方、表から明らかなように、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ は GSO に比べ減数定数が大きいほか、照射ダメージにも弱いという欠点がある。これらの効果を今回数値化することができなかったが、装置システムとして使ってみた感じで、早い動きへの追従性が悪い、長時間高加速電圧を照射した場合の残光や焼き付きが気になるといった場合、特に 300kV 電子顕微鏡では感度の改善効果が高々 2 倍程度であることから、この場合は $80\ \mu\text{m}$ -GSO シンチレータを使用することがあるとの結論を得た。

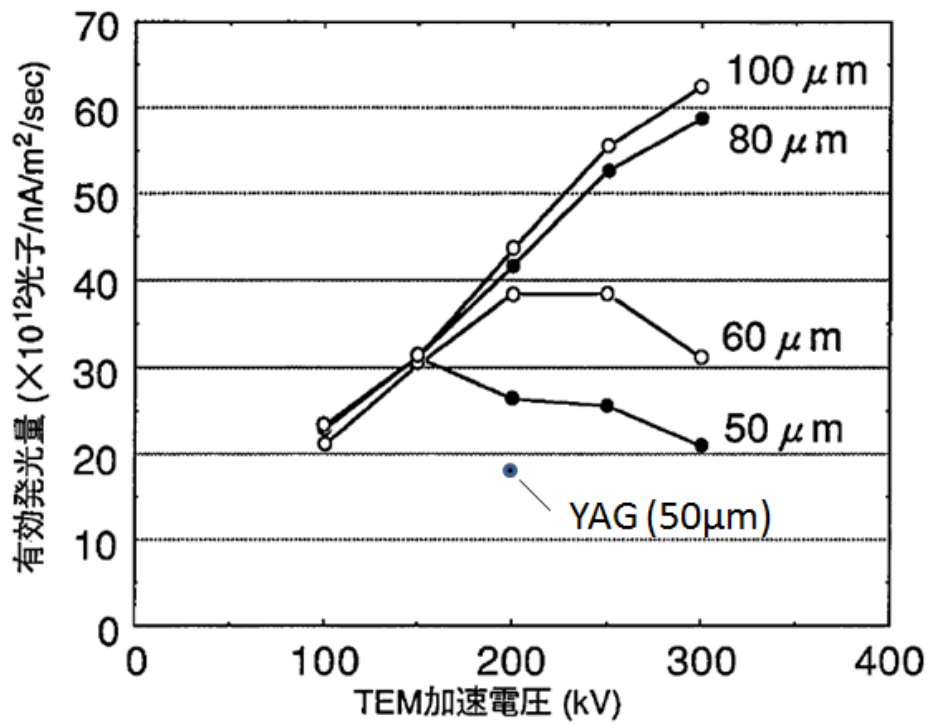


図 2.9 GSO 発光量のシンチレータ厚さ、TEM加速電圧依存性

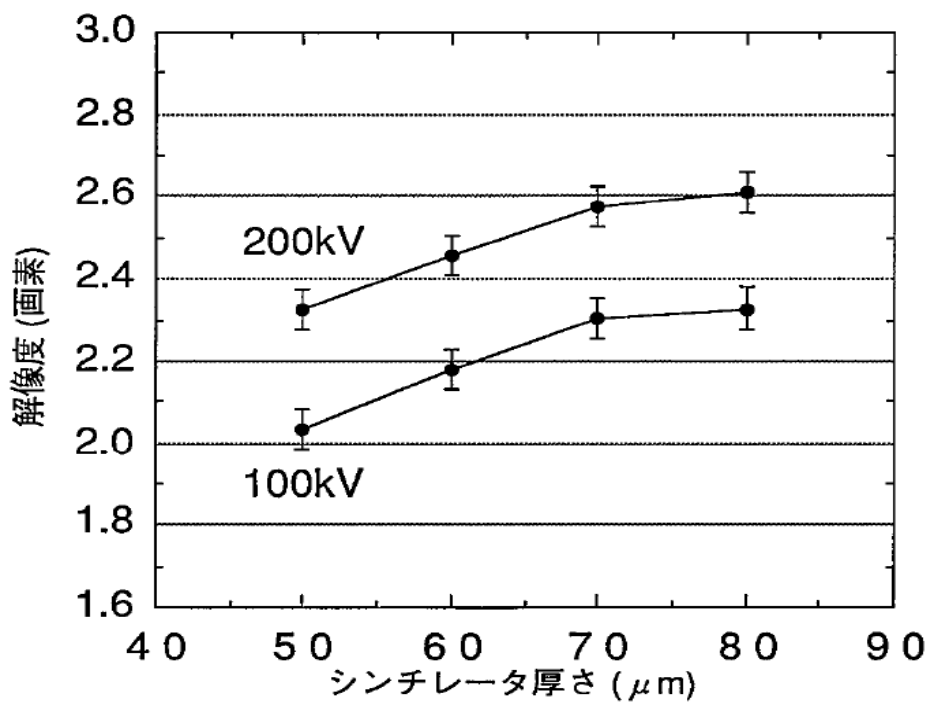


図 2.10 GSO 解像度のシンチレータ厚さ、TEM加速電圧依存性

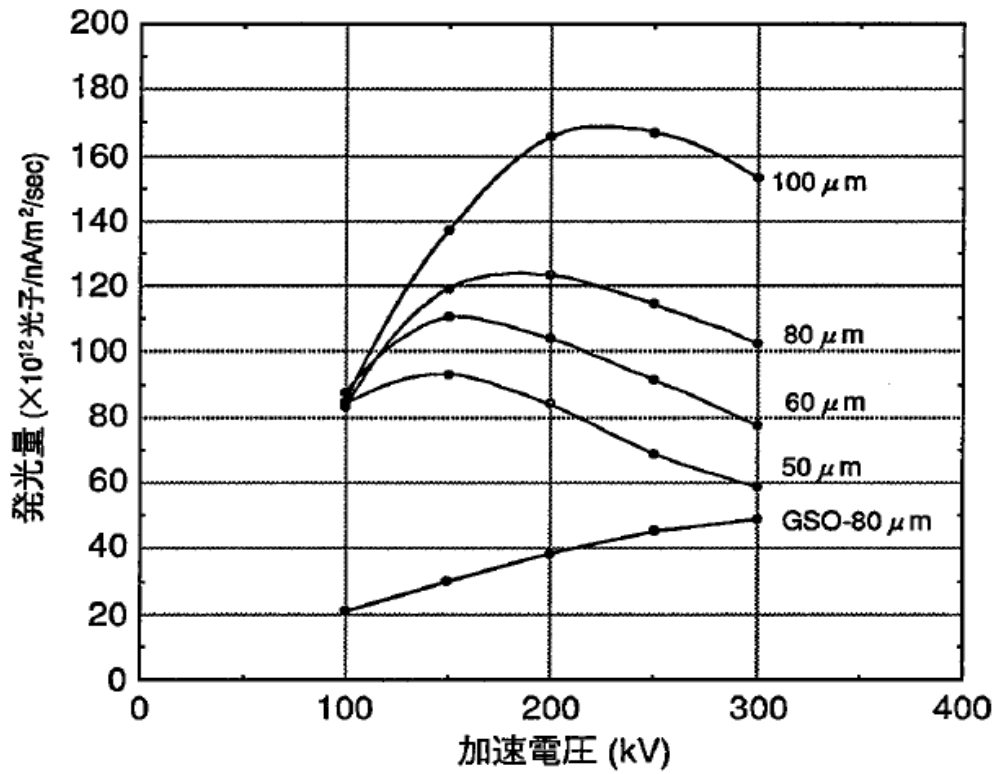


図 2.11 CaF₂(Eu)発光量のシンチレータ厚さ、TEM加速電圧依存性

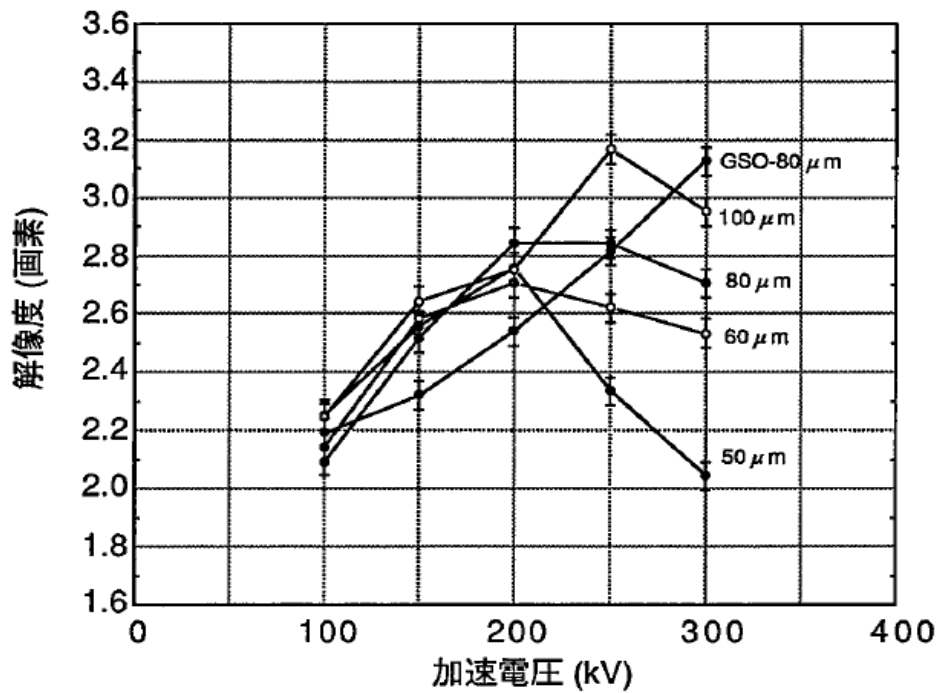


図 2.12 CaF₂(Eu)解像度のシンチレータ厚さ、TEM加速電圧依存性

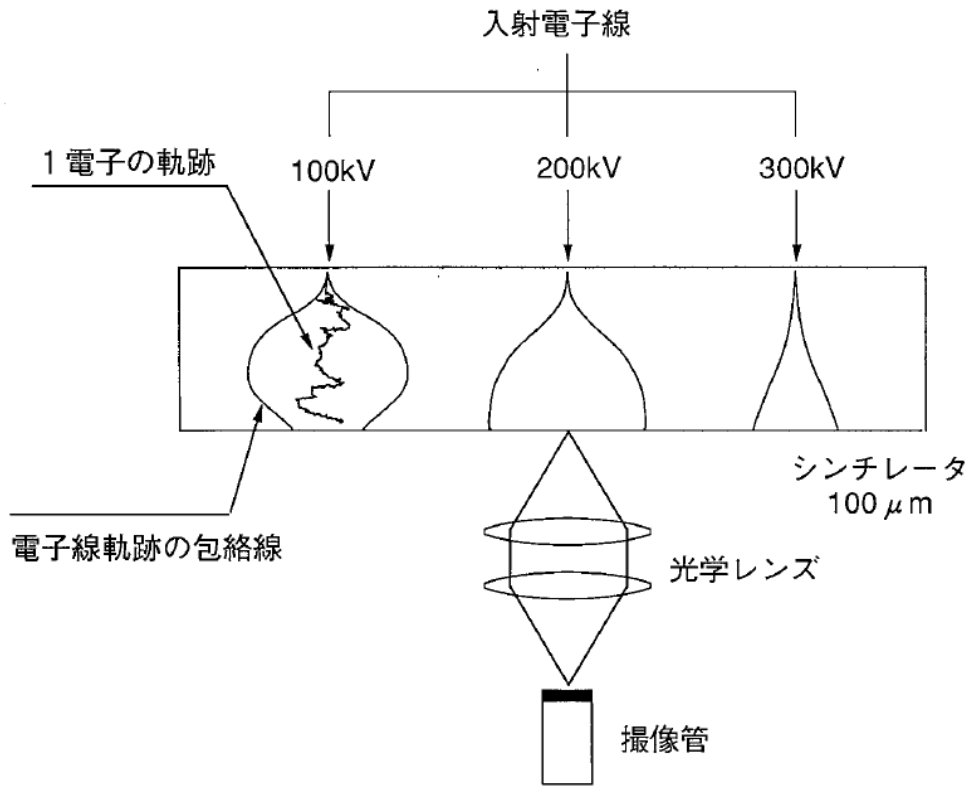


図 2.13 試料な電子線広がりモデル図

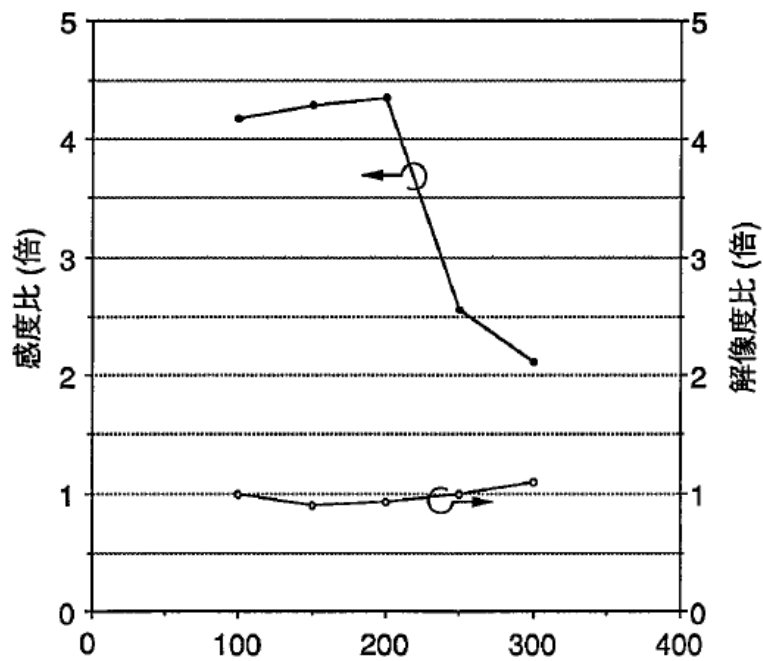


図 2.14 GSO に対する $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ の感度・解像度の改善効果

2. 2. 2. 4 窓板

TEM のカメラ室は、フィルム箱を入れる程度の容積しかないため、カメラ本体を真空中にセットするためには大きな改造を必要とする。このため、カメラ室の下側の大気中にカメラを装着することとし、シンチレータで電子線像を光像に変換したのちは、窓板を介してレンズカップリングにより撮像管の受光面に結像する方式とした。このため、上記シンチレータを用いた場合は、紫外側の短波長の光を透過可能であり、かつ真空を封じきる厚さの窓板が必要である。シンチレータでは 400nm 程度の短波長光が発生するため、通常ガラス板ではなく、吸収の極めて少ない石英ガラス板が必要であると考えた。更に、シンチレータとの接着にも注意が必要であった。何故なら、単に石英ガラス板上に載せるだけでは、屈折率の差に応じた端面反射が発生し、光のロスが大きくなるためである。そこでレンズボンド(米 Summers Laboratories 製)で加熱接着した。レンズボンド使用により、加熱しながら圧着するため、接着層を 1 μ m 程度と薄くできること、熱硬化後の屈折率がガラスと極めて近いこと、次に述べる様な、端面反射の抑制効果が期待された。

図 2.15 に石英ガラス板、シンチレータ、及びこれらの組合せの透過率の測定法と結果を示す。この実験でのシンチレータは、結晶 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ を選択した。まず厚さ 5mm の石英ガラス板は、広い波長領域で透過率が 92% 以上であり、400nm 付近の短波長光の吸収の影響はないことがわかる。厚さ 1mm の $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ は、最大発光波長 435nm のわずか 30nm 下から短波長側に、材料固有の吸収パターンが認められる。こうした吸収パターンは多くの無機結晶シンチレータに広く認められ、本装置でも感度に影響がないことから特に問題にならない。むしろ、最大発光波長付近の透過率が 94% 程度あり、極めて良好であるといえる。石英ガラス板と $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータを重ねた場合、その透過率は単体の透過率の積となり、86% であった。しかし、この両者をレンズボンドにて接着した場合、透過率が 92% に向上した。これは、界面での端面反射が抑制された効果であると解釈される。この結果より、撮像装置感度向上のためには、レンズボンドが有用であることが分かった。尚、レンズボンドの吸収特性のため、300nm 以下の短波長光が完全に吸収されてしまうが、400nm 付近の発光を利用しているかぎり問題とならないことがわかる。

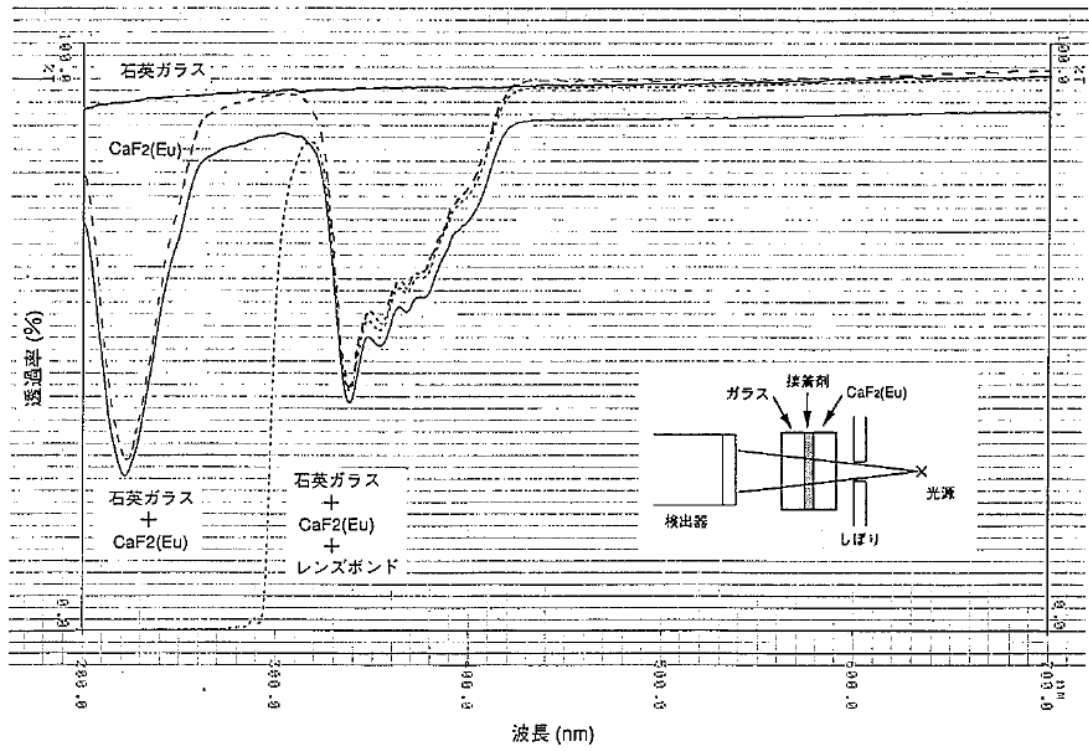


図 2.15 光学部品の透過率特性

2. 2. 2. 5 光学レンズ

本開発のカメラシステムは、撮像素子であるハーピコンの構造から、光像をハーピコン撮像面上に光学レンズで結像する必要がある。撮像面サイズが $12.7 \times 9.6\text{mm}$ と決まっているため、視野範囲は光学レンズの結像倍率で一義的に決まる。一方本カメラシステムとの競合製品であるCCD型カメラ(米国 Gatan 社製)の視野サイズが $25 \times 25\text{mm}$ あり、さらに従来から像記録に用いられてきたネガフィルムサイズが $48 \times 69\text{mm}$ であることから、高感度、高解像度を維持しつつ大視野化も望まれる。加えて光学レンズには次の条件、即ち、(1)集光率が大きいこと、(2)収差等が十分に小さく、解像度が良好であること、(3)TEM 形状の制約より、シンチレータから撮像管までが約 100mm 以下であること、(4)シェーディング量(像強度の面内格差)が十分小さいこと、が求められる。そこで、入手が容易で条件(2)を満たす1眼レフ用レンズを選択し、上記条件を満足すると予想された次の構成のレンズ系、すなわち、(i)F値が小さいレンズ2個を向かい合わせて連結したタンデム型3種(撮影倍率を焦点距離のことなるレンズの組み合わせ)、(ii)F値が小さいレンズ1個に接写部品をつないだ接写リング型3種、及び(iii)マクロレンズ1種のレンズ系を作製し、光の透過率、解像度、シェーディング量を測定することにした。

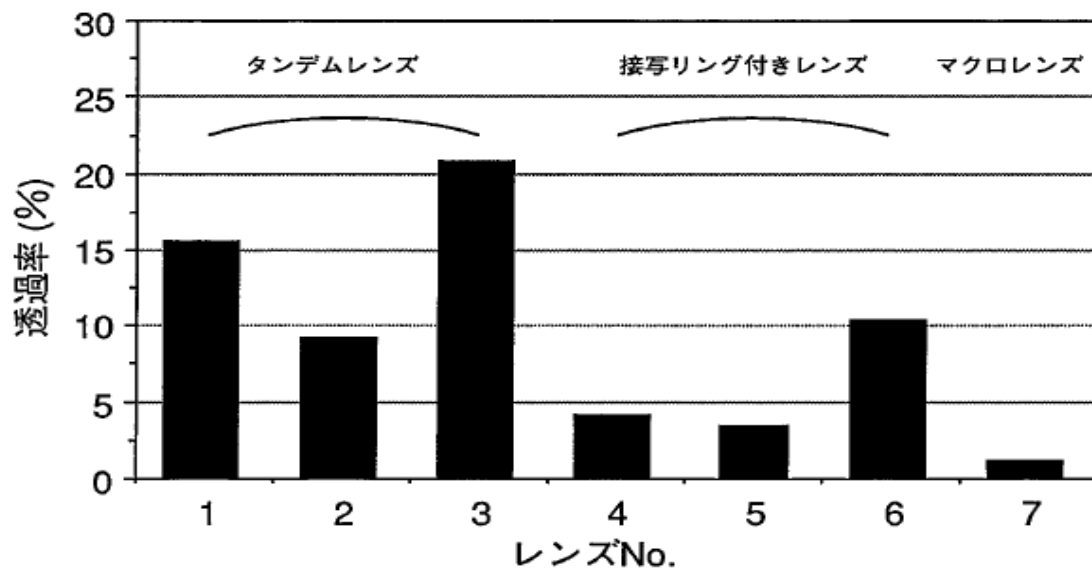
図 2.16 にレンズ系の詳細構成と各レンズ系の光透過率の測定結果を示す。これより、

以下の結果を得た。

- (1) タンデム型レンズの方が、接写リング型、マクロレンズ型レンズより光透過率は2倍以上良好であった。さらにこれらタンデム型レンズでは、42~44mm からの近接撮影が可能である。
- (2) タンデム型レンズでは、焦点距離 50mm、F値 1.2(以下 f50mmF1.2)と f85mmF1.2 の組合せが光透過率は最良(20.1%)であり、2 個の f50mmF1.2 によるタンデム型レンズに比べ、1.3 倍の感度向上が果たせる。
- (3) f50mmF1.2 と f85mmF1.2 の組合せによるタンデム型レンズの結像倍率は 0.59 倍であり、2 個の f50mmF1.2 のタンデムレンズ系に比べ、面積で 2.89 倍の大視野化を図ることが可能である。

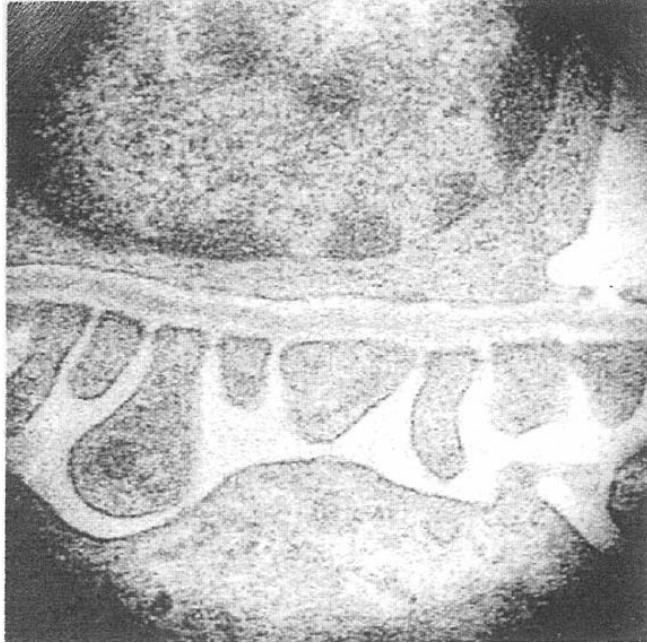
このように、光透過率の測定でタンデム型レンズの性能が優れていることが分かったため、次にこれら3種のシェーディング量を測定した。図 2.17(a)にはシェーディング量の大きなレンズ系を用いた撮影例として、f50mmF1.2-f24mmF2.0 レンズ系(図 2.16 におけるレンズ No.2)を用いたラット腎臓の明視野 TEM 像を、図 2.17(b)には3種のシェーディングプロファイルを示した。シェーディング量の大きなレンズでは、図 2.17(a)のように、像の中央部が最も明るく、4隅が暗くなってしまふ。これはレンズ径が有限であるため、レンズ径に匹敵する大きさの物体を接写した場合、中心から離れた位置で入射する光ほど透過率が低下(一般にケラレと呼ばれる)し、これにより4隅が暗くなってしまふためと考えられる。図 2.17(b)の測定結果より、シェーディング量は f50mmF1.2-f85mmF1.2 タンデム型レンズ(レンズ No.3)が最も小さく 12%であった。これはレンズ系(レンズ No.1)の 25%に比べ、2倍以上向上した値である。尚、同様の縮小レンズ系でも、短焦点レンズを用いた組合せ(f50mmF1.2-f24mmF2.0:レンズ No.2)ではシェーディング量は極めて大きく、75%に達することが分かった。これは、口径が小さくケラレが発生するためと考えられる。

最後に等倍レンズ系(レンズ No.1)と縮小レンズ系(レンズ No.3)の解像度比較を行ったので評価結果を図 2.18 に示す。縮小レンズ系は等倍レンズ系に比べ、1.6 倍程度の解像度の向上が認められる。以上の測定より、感度、シェーディング量、解像度全ての点で f50mmF1.2-f85mmF1.2 タンデム型レンズ(レンズ No.3)が、最も高性能であることがわかった。

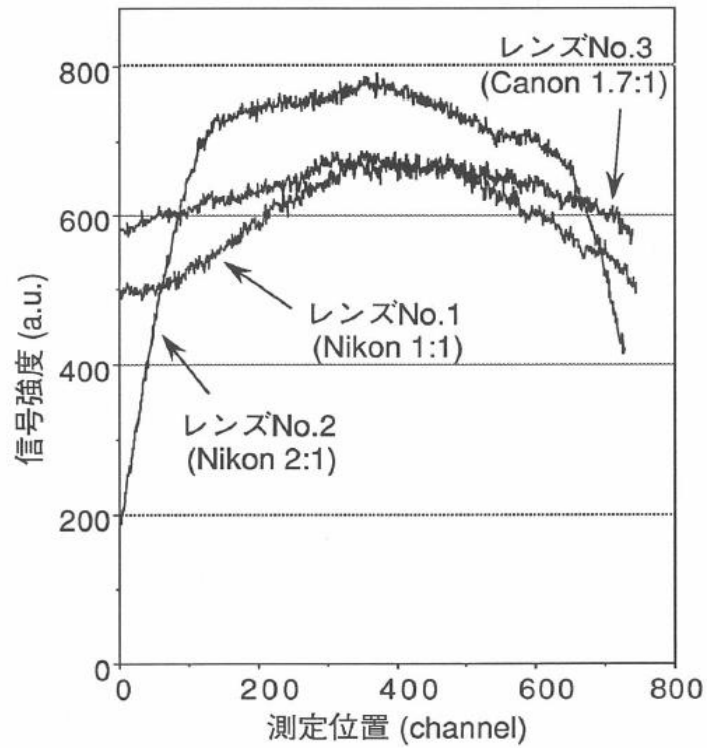


- レンズNo.1 : Nikkor50mmF1.2 - 50mmF1.2
 2 : Nikkor50mmF1.2 - 24mmF2.0
 3 : Canon50mmF1.2 - 85mmF1.2
 4 : Canon50mmF1.2 - KenkoMacroTelepuls2 (投影率1:1)
 5 : Canon50mmF1.2 - KenkoMacroTelepuls2 (投影率2:1)
 6 : Canon50mmF1.2 - closeup ring25mm
 7 : Minolta MACRO F2.8

図 2.16 レンズ系構成と透過率



(a) タンデム型レンズ(No.2)を用いたラット肝臓の明視野 TEM 像



(b) 像強度ラインプロファイル(シェーディングプロファイル)

図 2.17 レンズ系シェーディング評価結果

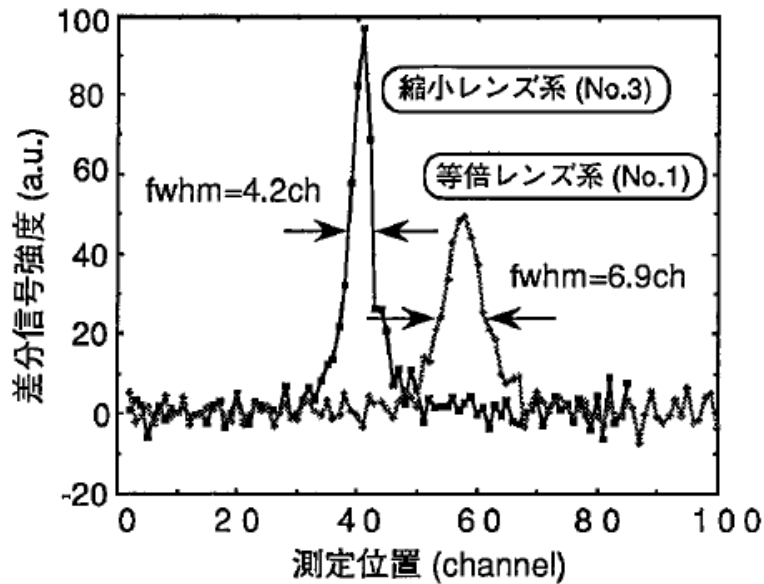


図 2.18 レンズ系解像度比較

2. 2. 2. 6 実験結果についての考察

2. 2. 2. 6. 1 シンチレータに関する考察

ここでは、シンチレータの評価結果について、特に感度(シンチレータ発光量)のデータ解釈と物理的な妥当性について検討する。初めに図 2.9 の測定結果について考察する。GSOシンチレータ内での電子線の飛程 R は、経験式: $R = AV^{1.7} / \rho / Z / 40$ (V : 加速電圧(kV))^[2-9]より、100kV で $17 \mu\text{m}$ 、200kV で $54 \mu\text{m}$ 、300kV で $108 \mu\text{m}$ (有効原子番号 $Z=59$ 、有効質量 $A=140.9$ 、密度 $\rho=6.71$)と計算される。従って、飛程以上の厚さのシンチレータ内では、電子線は完全に停止し、全エネルギーをシンチレータに付与する。しかし実際には、電子線は多重散乱を受け複雑な軌跡を持つため、飛程よりかなり薄いシンチレータでも突き抜けは起こらないと予想される。従って、より正確な検討としては、電子線のシンチレータ内での弾性、非弾性散乱による軌跡追跡とエネルギー付与を考慮したモンテカルロシミュレーションを用いる必要がある。電子線のエネルギー(E)、シンチレータ膜厚ごとの電子1個当りの平均エネルギー付与量(L)を算出し、結果を図 2.19 に示した。

低加速電圧側($\leq 150\text{kV}$)では、電子線は全てシンチレータ内で停止しているため、シンチレータ厚さに依らず平均の付与エネルギー量、つまり発光量は加速電圧ごとに一定である。しかし、全エネルギーがシンチレータに付与されれば、 $L = E$ が成り立つはずだが、実際は、約 30%は後方散乱電子として入射面側から抜けてしまうため、付与エネルギーは減少することが分かった。さらにこの計算では電子線によるフォノン、X線や2次電子の励起は考慮されておらず、実際の平均エネルギー付与量の絶対量はさらに低い

ことが予想される。

また、高加速電圧側(≧200kV)では、電子線は突き抜けを始めるため、薄いシンチレータから発光量は低下が始まる。言い替えると、発光量の最大値は、シンチレータ厚さが薄いほど低加速電圧側にある。一方、加速電圧に対し発光量に最大値を持つ。固体中での荷電粒子のエネルギー損失量(ΔE)は、ベーテ(Bethe)の公式から明らかなように、近似的に、 ΔE の ρ/E (E は荷電粒子のエネルギー、 ρ は密度)で表せる。図 2.19 においても、高加速電圧側(≧200kV)での突き抜けの場合、付与エネルギーは、図中に示した $L=kE^{-1}$ (k は任意定数)を漸近線としていることがわかる。これより、発光量は高加速電圧ほど低下する現象が説明される。このように、付与エネルギー、つまり発光量の絶対量を問題外にすれば、実験データ図 2.9 は計算データ図 2.19 と良い一致を示しており、シンチレータの発光量についても説明が良くつくことが分かった。

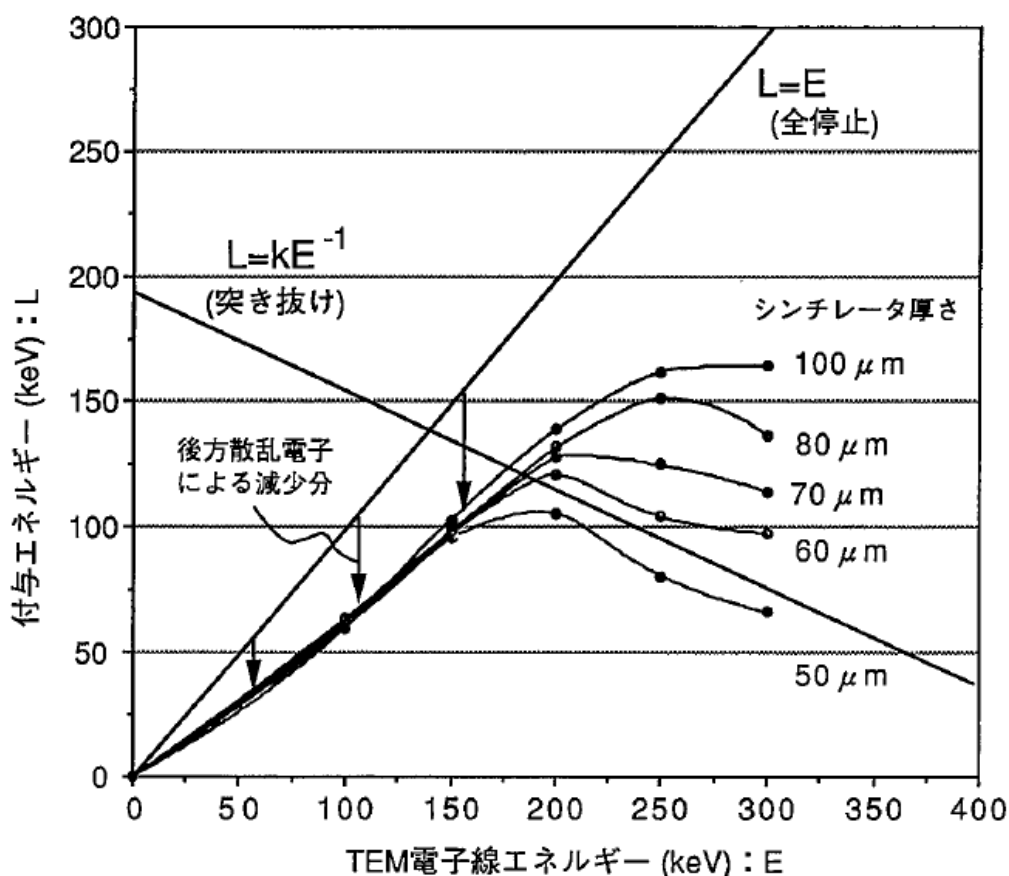


図 2.19 GSO シンチレータ発光量シミュレーション結果

2. 2. 2. 6. 2 光学レンズ系に関する考察

ここでは、図 2.18 に示された従来の等倍レンズ系(レンズ No.1)と縮小レンズ系(レンズ

No.3)との解像度比較について図 2.20 を用いて考察する。図 2.20(a)には焦点距離が f のレンズ2個を用いた等倍レンズ系の光路図を、図 2.20(b)には焦点距離が f と $1.7f$ のレンズ1個ずつを用いた縮小レンズ系(縮小率 $=1/1.7$)の光路図を示した。図 2.20(a)において、シンチレータ上での像の大きさを L 、電子線の広がり、すなわちボケ量を w と定義する。像の大きさは電子顕微鏡の倍率を変えることにより、自由に設定できるが、ボケ量はシンチレータ内での電子線の広がりによって決まっており、像の大きさとは独立した値である。等倍投影では、撮像管側でも同様に像の大きさは L 、ボケ量は w となる。解像度は、ある決まった条件での像に対するボケ量の比率が問題となるため、これを w/L と考えることができる。一方、縮小レンズ系では同視野サイズを得るためには蛍光体側での像の大きさは 1.7 倍が必要となる。従って、電子顕微鏡の倍率を 1.7 倍とし、シンチレータ上での像の大きさを $1.7L$ とした。一方、ボケ量はシンチレータの厚さ等で決まってしまう、レンズ系の種類には無関係であるから、図 2.20(a)と同様に w である。このレンズ系では、撮像管側では像の大きさ、ボケ量とも $1/1.7$ 倍に縮小投影されるため、各々 L 、 $w/1.7$ となり、解像度は $w/1.7L$ となる。このように、改良レンズ系では、像のボケも縮小投影してしまうことから、約 1.7 倍の解像度向上が予想され、これは実験値の 1.6 倍向上と良く一致しているといえる。

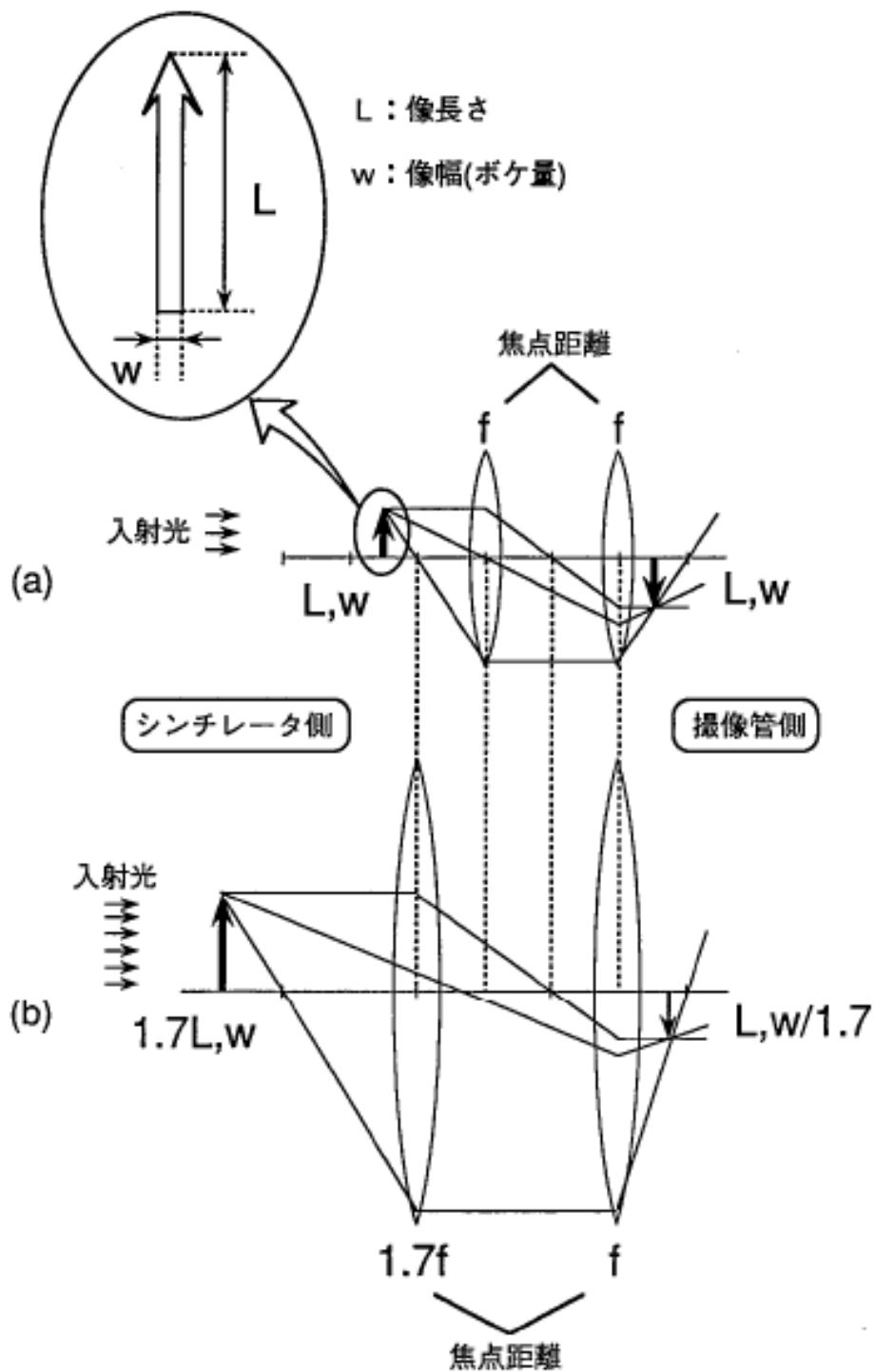


図 2.20 等倍光学系と縮小光学系の光路図と解像度比較

2. 2. 2. 6. 3 カメラシステムに関する考察

図 2.21 は本方式装置における 100kV の電子 1 個が検出される過程を描いた概略図

である。100kV 電子は、GSOシンチレータにおいて 2.9eV の光子を約 3200 個生成していることが実測されている^[2-10]。これより、GSOのエネルギー変換効率は 9.2%程度と良好であることがわかる。光学レンズはF1.5の条件とし、この場合集光角は電子線入射方向から $\pm 18^\circ$ であるが、結晶の屈折率から結晶内における集光角は $\pm 10^\circ$ 程度となる。従って、シンチレータ表面のアルミ膜で反射した光も集光すると、約 50 個の光子が撮像管の光導電膜に到達する計算となる。この光子はアバランシェ増倍を伴い、約 3000 個の信号電荷を発生する。撮像管の暗電流はアバランシェ増倍時でも2nA以下であり、これはNTSC映像では約 500 電荷/画素に相当する。従って本装置では、動画においても1電子を十分に識別できる感度を有していることが分かる。比較のため、同様の計算をしたCCDカメラの場合の100kVの電子1個が検出される過程を図 2.22 に示す^[2-1]。CCDカメラでは、シンチレータをファイバプレートでCCD受光面に直結できるため、集光される光子数が多いが、信号の読み出しノイズを低減するために素子の冷却に加え、スロースキャン(S.S.)が必要となる。このため、電子1個の検出は可能であるが、数秒のスロースキャンと信号読み出しが必要となるため、ハーピコンカメラのような高感度な動画観察は難しい。特に電子顕微鏡においては、高倍率・低光量の条件で非点・焦点合わせ操作が日常的に必要であるが、冷却 S.S.CCDカメラでは難しい。一方、本開発装置をTEM(日立H-9000UHV、加速電圧 300kV、LaB₆熱電子銃)に装着し、カーボン膜をフレーム 30Hz のNTSC映像で動画観察した結果、0.8pA/cm²(観察蛍光板での測定)の低照射条件下でも非点・焦点合わせが可能な像強度とコントラストが得られた。これは、シンチレータ上では0.3pA/cm²の照射電流密度であり、1画素当たり平均 0.3 入射電子、750 信号電荷に過ぎない。このことから、当初目的とした、高分解能像観察倍率での動画観察に十分な感度が達成されていることが確認できた。尚、本方式カメラは日立ハイテクノロジーズ社より電子顕微鏡用カメラUTK-2000として製品化された(図 2.23)。

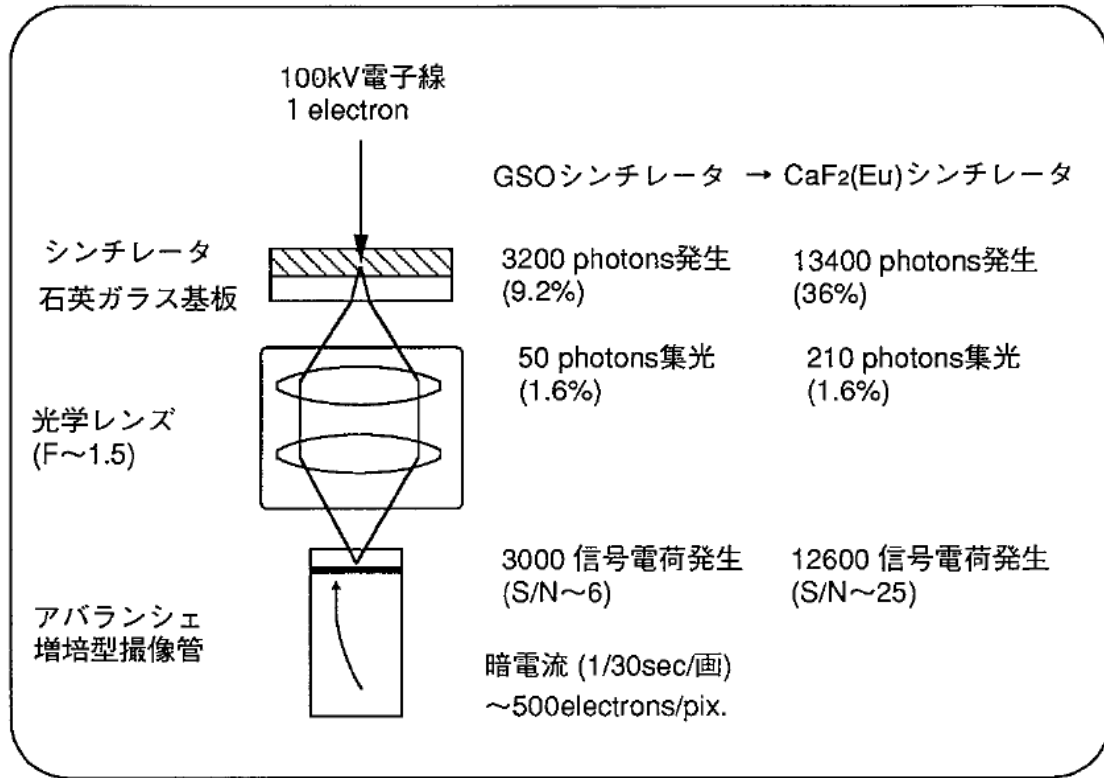


図 2.21 電子線検出概略図 (ハーピコンカメラ)

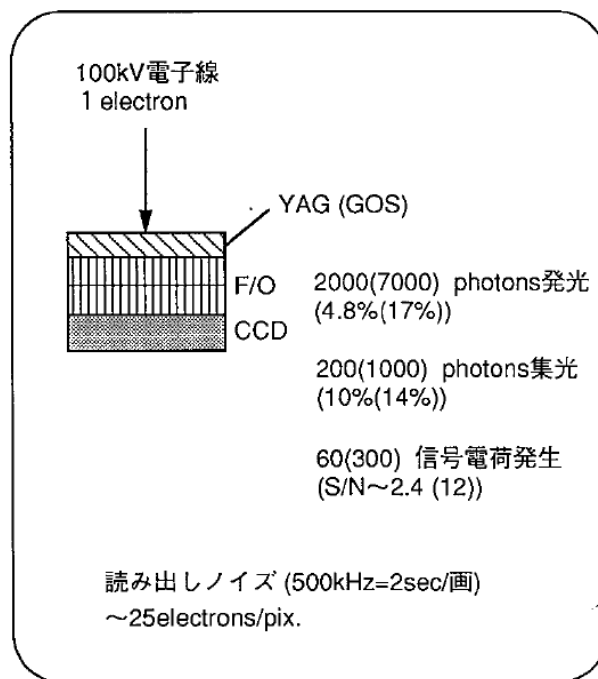


図 2.22 電子線検出概略図 (冷却 S.S.CCD カメラ)

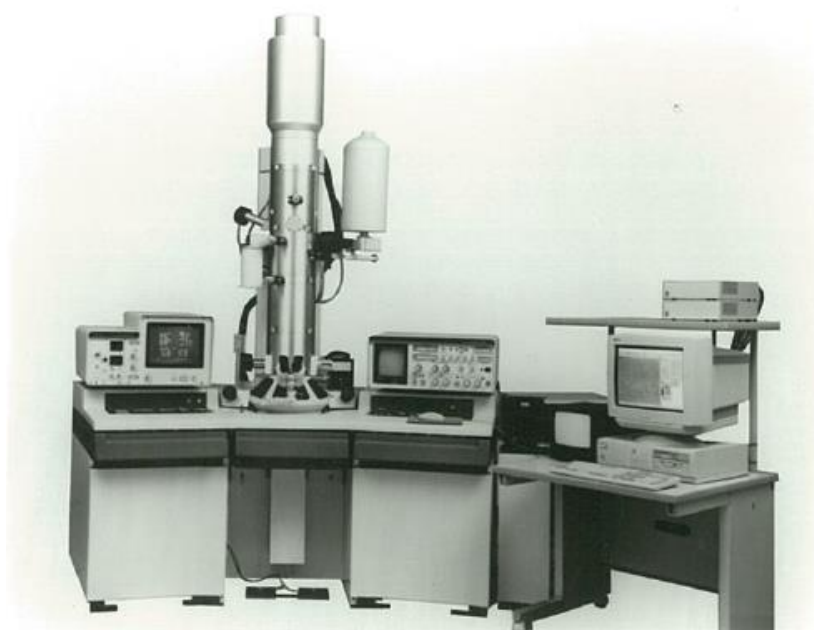


図2.23 TEM(日立H-8100型)に搭載したハーピコンカメラシステム(日立UTK-2000)

2. 2. 2. 6. 4 撮像例

図 2.24 には 16 メガビット DRAM の断面 TEM 像を示す。照射電流、蓄積時間ともに冷却スロースキャン CCD カメラのの数分の 1 程度の照射電流、蓄積時間(撮影時間、電子線露光時間)である。このことは、low-k 膜などの電子線照射ダメージに弱い材料にとってのメリットとなる。基板部分を拡大していくと、いわゆる格子像と呼ばれる TEM 高分解能像が観察できる。図 2.25(a)は、比較としてイメージインテンシファイヤを搭載したニュービコン型撮像管を有するカメラで撮影した Si 格子像を示す。また図 2.25(b)にはハーピコン型撮像管を有するカメラで撮影した像を示す。図 2.25(a)では、格子の点々にインテンシファイヤ起因のノイズが重なり、点の輪郭が不鮮明であるのに対し、図 2.25(b)ではノイズの少ない像が得られている。図 2.26 にはラットの心臓の TEM 像を示す。ここでも少ない電子線照射での撮影に成功し、図 2.25 の撮影と同様にダメージに弱いバイオ系試料観察に有効であることがわかる。図 2.27 には Au の微粒子の TEM 像、図 2.28 には同じ試料の電子回折像と透過電子を含む回折像強度のラインプロファイルを示す。一般に撮像管の階調は 10bit 程度と考えられ、冷却スロースキャン CCD の 14bit 階調には及ばず、撮像管ではダイナミックレンジの大きな回折像の観察には限界があると考えられていた。今回、透過電子は完全に検出レンジから外れてしまったが、最低次(111)のリング強度を 10bit 階調レンジの 2/3 程度に収まるようにした場合、7 本外の高次回折である(420)のリング強度までは十分な S/N で観察できることが確認できた。

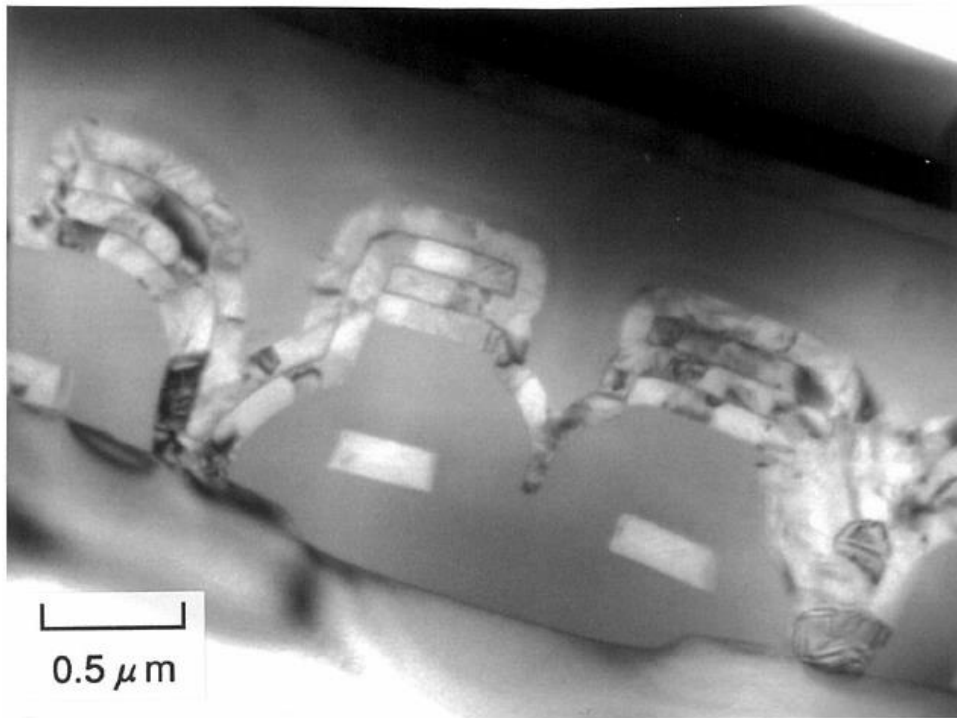
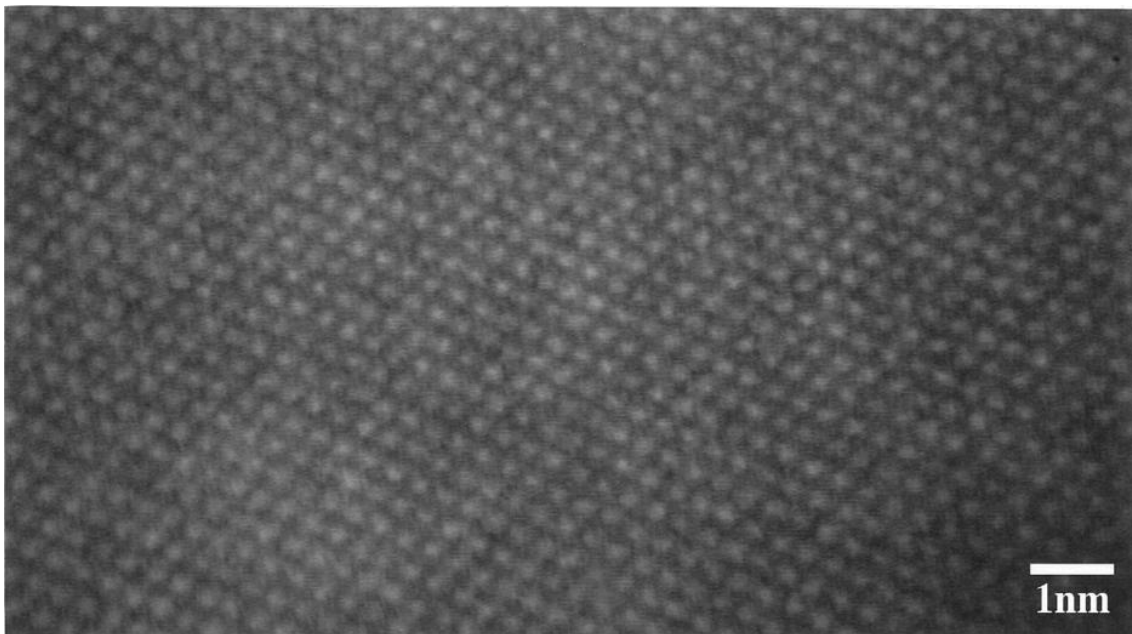
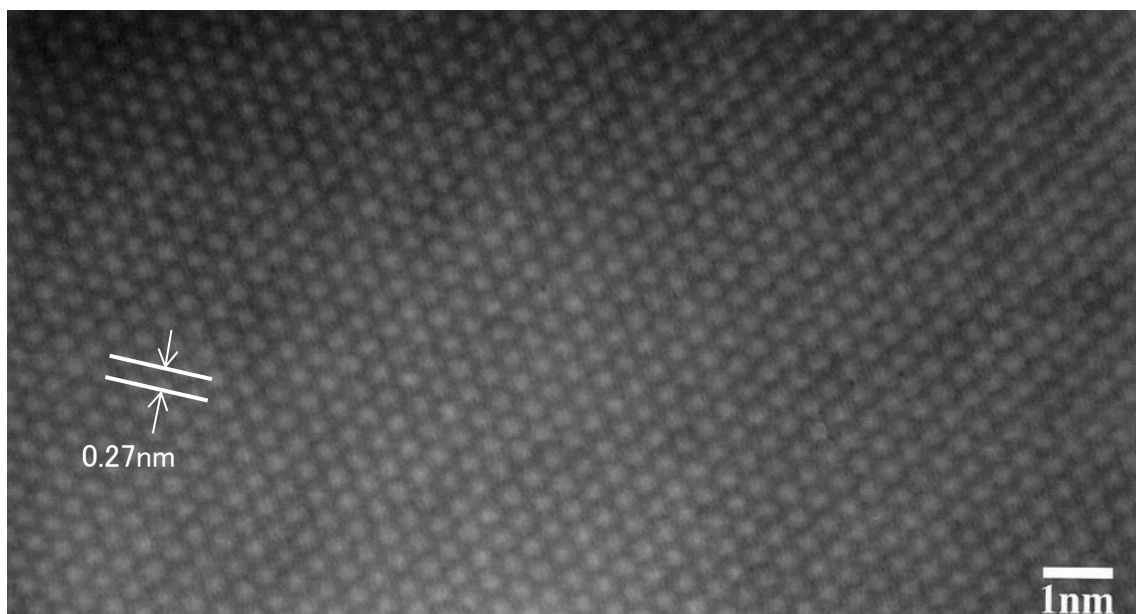


図 2.24 16M-DRAM の明視野 TEM 像
(照射電流 $20\text{pA}/\text{cm}^2$ 、蓄積時間 0.5sec)



(a) イメージインテンシファイヤ付きニュービコン型撮像管カメラ
(照射電流 $70\text{pA}/\text{cm}^2$ 、蓄積時間 $1/30\text{sec}$)



(b) ハーピコン型カメラ
(照射電流 $1.2\text{pA}/\text{cm}^2$ 、蓄積時間 $1/2\text{sec}$)

図 2.25 Si 単結晶の高分解能像比較

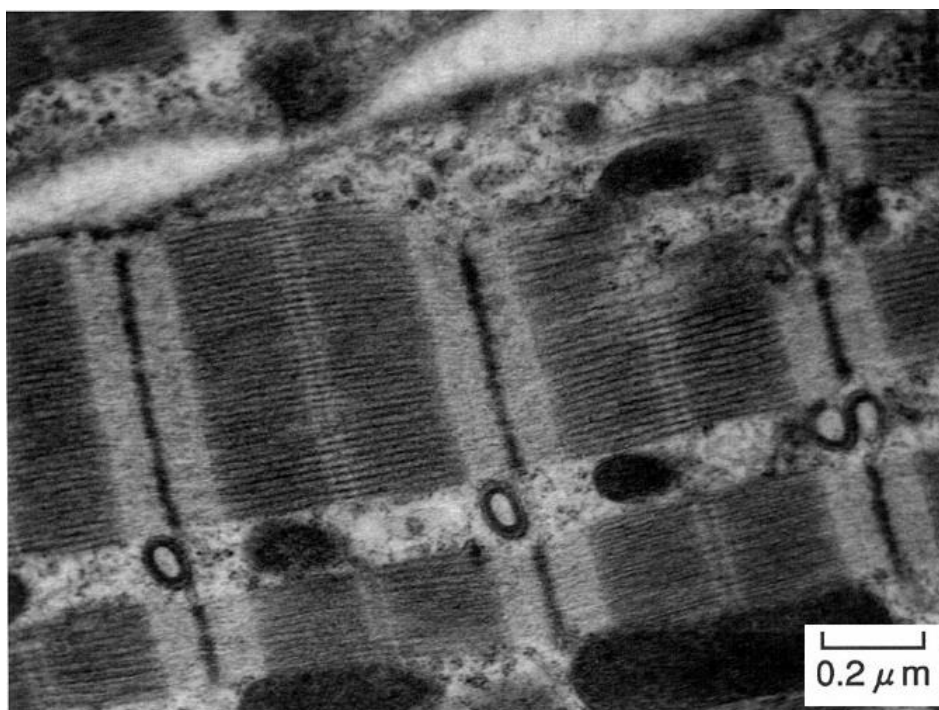


図 2.26 ラット心臓の明視野 TEM 像
(照射電流 $5\text{pA}/\text{cm}^2$ 、蓄積時間 0.5sec)

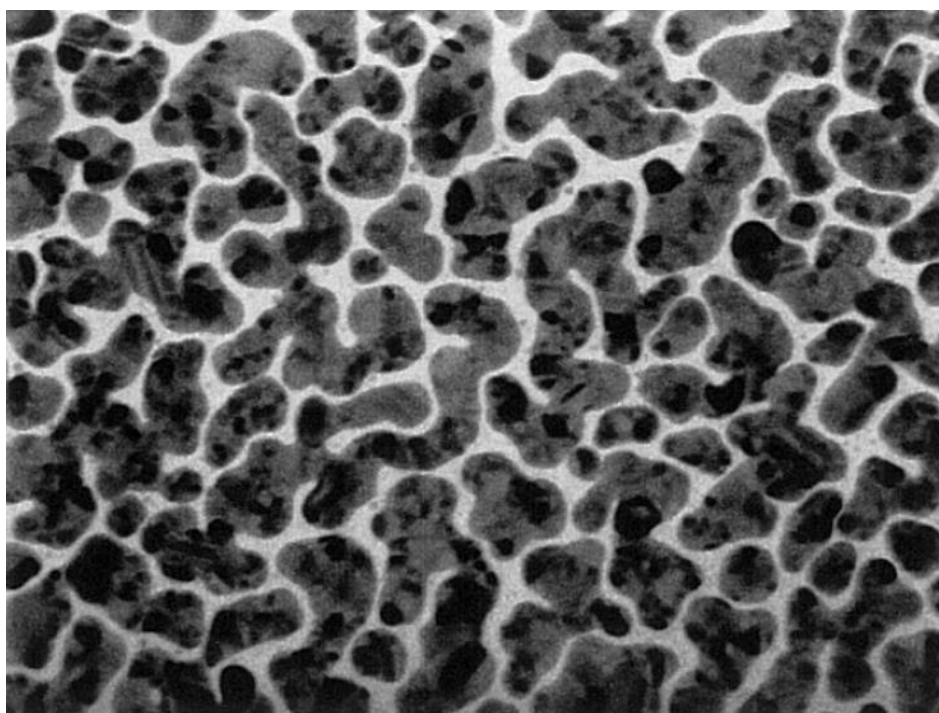


図 2.27 Au 粒子の明視野 TEM 像
(加速電圧 300kV、TEM 撮影倍率 $\times 20\text{k}$ 、照射電流 $40\text{pA}/\text{cm}^2$ 、蓄積時間 8/18sec)

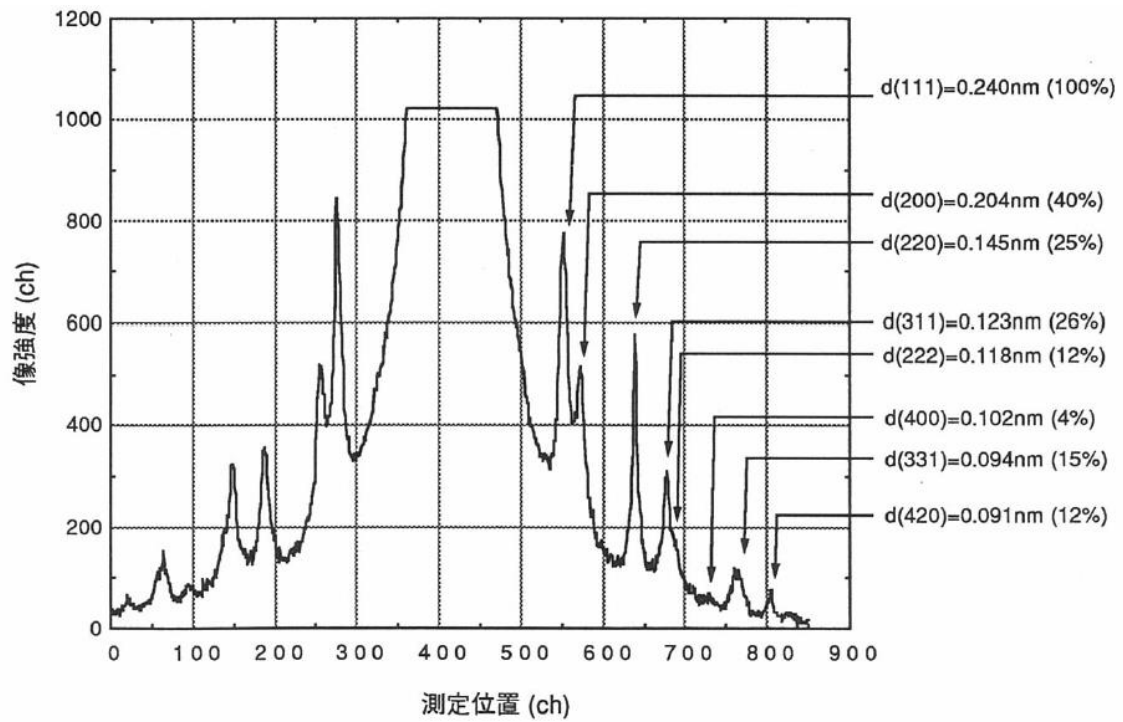
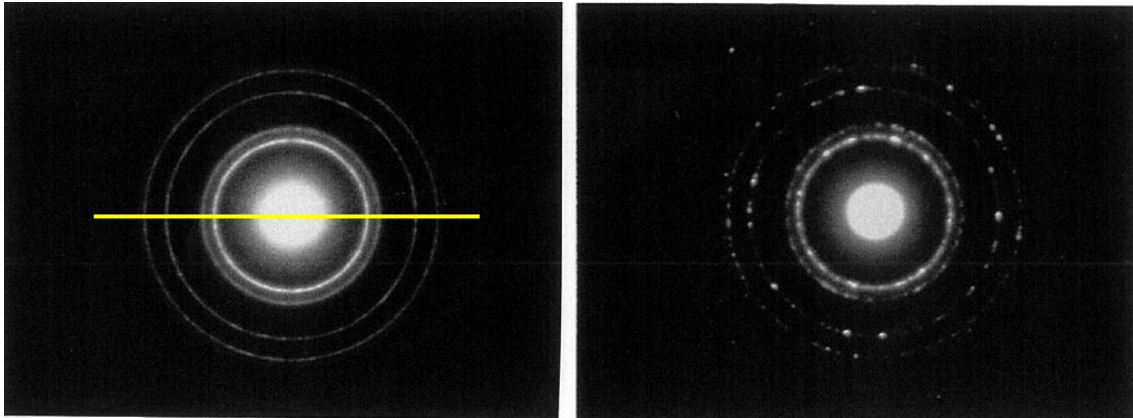


図 2.28 Au 粒子の回折像と強度ラインプロファイル(黄色線部分)
 (加速電圧 300kV、回折像カメラ長 0.25m、8pA/cm²、蓄積時間 8/18sec)

2. 3. STEM用検出器

2. 3. 1 研究の背景

透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)は、0.2nm 以下の高空間分解能を有するとともに、SEM にはない結晶構造に起因する情報を提供できることから、半導体デバイス評価における有為性は益々高まっている。一方、TEM は多くの電子光学レンズや収差補正コイル等から構成され調整部分が多く、操作には熟練と時間を要する等の問題があった。より迅速なデバイス開発のためには、評価は出来るだけデバイス製作現場近くで行い、評価結果も迅速に製作条件にフィードバックする必要性が高まっており、TEM にも SEM 並の自動化された操作や検査機能が求められるようになってきた。こうした要求に対し、新しい分析電子顕微鏡の研究開発を進め、半導体プロセス超薄膜評価装置 HD-2000 型装置が製品化された(1998.3 新聞発表)。この装置では STEM(Scanning Transmission Electron Microscope)方式が採用され、拡大レンズ系や観察室が不要となるため装置構成と操作が簡略化されるほか、PC 装置制御が可能となり、光軸調整・自動収差補正機能、ドリフト補正機能、パターン検査機能の搭載による操作・制御の自動化とインライン化実現に大きく近づくことができた。本報告では、報告者が担当したSTEM像の高S/N化について述べる。研究の目標としては、 $S/N > 256$ を目指した。これは、人間の視認能力が8ビット程度であることから、当初システムの画像処理回路が8ビット系で組まれていたが、静止画を画像処理に使うことなどを考え、一層の高S/N化が求められることとなる。このため、この8ビットに相当する $S/N = 256$ を超えるところを目標とすることにした。

2. 3. 2 実験方法

2. 3. 2. 1 像 S/N の測定方法

初めに図 2.29 を用いて装置の構成を示す。電子線検出器は STEM 鏡体最下部に設置される。シンチレータは石英ガラス製ライトガイドの直上に載せられ、ライトガイドには光電子増倍管(PMT: Photo-multiplier: 浜松ホトニクス R268 型)が結合される。PMT への印加電圧 H.V. は STEM コントロールユニットの Brightness つまみにて可変である。信号電流はアンプにて増幅され、一定電圧分を差し引く offset 回路を通した後、試料位置で読まれた照射電流値で割算、チップノイズをキャンセルし、8bit-ADC を介し、電子線走査位置情報と同期を取ってPC上に表示される。offset 値は STEM コントロールユニットの contrast つまみにて可変である。信号電流はコントロールユニットの TP1 端子からオシロスコープでモニタできるが、今回の評価実験では、試料に厚さ $200 \mu\text{m}$ の Mo 単孔メッシュを用い、後述の方法で PC に記録した像の解析を行った。孔とメッシュとの境界の像強度ラインプロファイルを図 2.30(a)に示す。メッシュ厚さは 200kV 電子線を停止させるのに十分であり、この結果、孔の位置はシンチレータの発光量(S)を示し、メッシュの部分はアンプノイズ等に起因する検出系の暗電流(Amp.N)を示す。図 2.30(a)の強度ヒストグラムを図 2.30(b)に示す。図 2.30(b)から発光量(S)ピークの広がり(標準偏差)としてノイズ(N)は算出できる。尚、STEM 像の分解能は試料の照射する電子線のプローブ径で決まり、本章前半で述べた TEM 用撮像装置のようにシンチレータ内での電子線の広がりなどにはよらない。このため、STEM の像 S/N 向上のためにシ

ンチレータの最適化を行うが、主に像 S/N の評価を中心に進めることとした。すなわち、ラインエッジ関数測定などの分解能評価は行う必要がない点が、TEM 用撮像装置の開発と異なる点である。

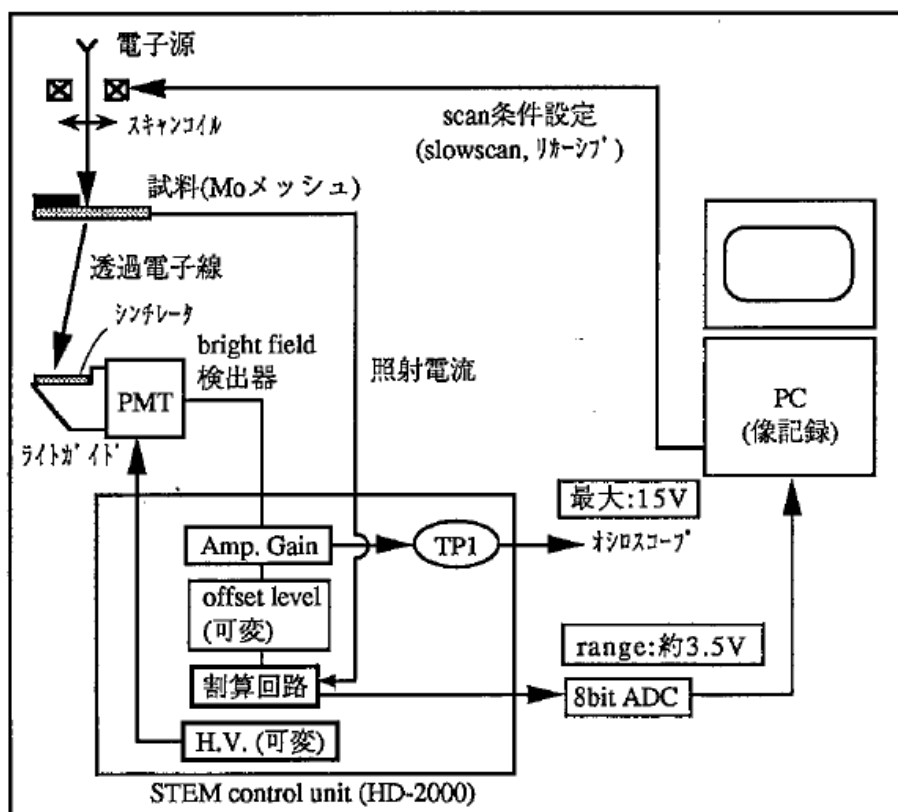


図 2.29 STEM 検出系構成概略図

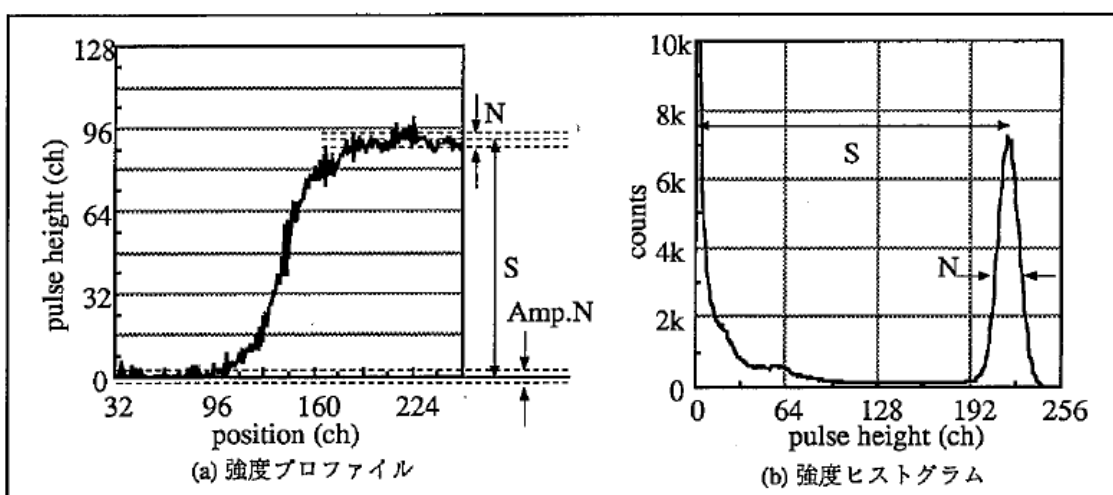
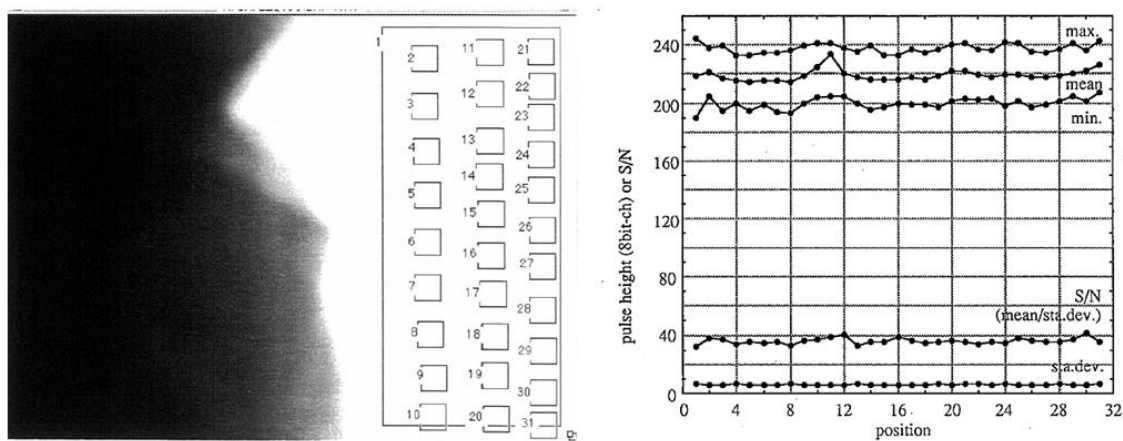


図 2.30 像 S/N 測定結果例

次に本評価方法の再現性を確認した。図 2.31(a)に測定したメッシュ像と、31 個所の 30×30 画素領域および1個所の 200×360 画素領域のヒストグラム測定位置を示した。このヒストグラムから求めたシグナル(S)の平均値、最大値、最小値、および標準偏差であるノイズ(N)と S/N を図 2.31(b)に示す。これより、像面内のシェーディングは問題なく、測定領域のサイズは 30×30 画素あれば位置によるデータの変化がないことが確認された。そこで、以下の測定は図 2.31(a)中の領域 no.16 に固定した評価を行うことにした。



(a)測定位置

(b)解析結果

図 2.31 ヒストグラムの測定位置依存性

2. 3. 3 実験結果

2. 3. 3. 1 P46 シンチレータ膜厚の最適化

初めに、発光量が大きいことから光電子増倍管との組み合わせで広く用いられてきた P46(粉体 YAG(Ce))シンチレータについて、STEM 用の膜厚最適化検討を行った。4種類の厚さについて測定した発光量と加速電圧の関係を図 2.32 に示した。これより以下の事が明らかになった。

- (1) 2mg/cm²(実効厚さ約5 μ m)厚さでは、高加速ほど発光量が低下している。電子線の飛程の計算より、この厚さでは 35kV 以上の電子線は透過する事が予めわかっており、電子線が透過する場合は発光量は加速電圧に反比例することから、高加速ほど発光量が低下する現象が説明できる。従ってこの厚さは電子線のエネルギーを十分に光に変換できず、200kV-STEM 電子線検出には薄すぎる事がわかる。
- (2) 膜厚 10mg/cm²では、加速電圧 200kV 以下の電子線に対しては入射エネルギーに比例した発光量が得られるが、250kV 以上では電子線が透過し、2mg/cm² 同様、高加速ほど発光量が低下する。
- (3) 膜厚 20mg/cm²では、加速電圧、即ち入力エネルギーと発光量が比例していることから、全加速電圧領域にわたって電子線のエネルギーが高効率で光に変換されていることがわかる。

(4) 膜厚 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ では、高加速領域では膜厚 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 同等の発光量が得られているが、 200kV 以下では低加速ほど急激に発光量が低下し、薄いシンチレータより低い光量しか得られていない。この原因は図 2.33 を用いて以下のように説明される。すなわち、1点で入射した電子線の走行領域、即ち発光領域を包絡線で示すと、厚いシンチレータでは図 2.33 ように玉ねぎ形となり、これは低加速電子線ほどシンチレータの上面(電子線入射面)側にくる。この中から発光が全方位に放射され、下面に設置された検出器に到達した光が検知される。一方粉体シンチレータでは光の透過能は単結晶より低く、検出器までの光路が長くなると吸収量も増大する。従って、厚いシンチレータほど、また低加速電子ほどシンチレータ内で発光が吸収される。これは単結晶シンチレータにない粉体シンチレータに特有の課題として捉えられる。

以上の測定結果より、P46 シンチレータの最適膜厚は $20\text{mg}/\text{cm}^2$ であることが明らかになった。TEM 用シンチレータでは、解像度の観点でシンチレータが厚すぎると問題であり、STEM 用シンチレータは電子線量を検出するだけなので薄くする必要がないとの予想があったが、本検討により粉体シンチレータを用いる際には誤りであることが示された。

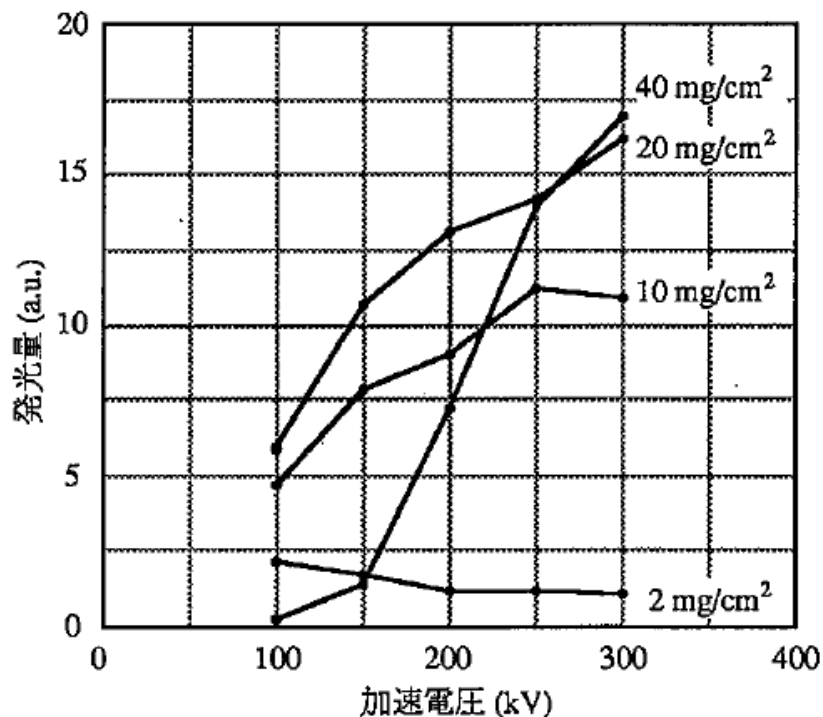


図 2.32 P46 粉体シンチレータの発光量の加速電圧依存性

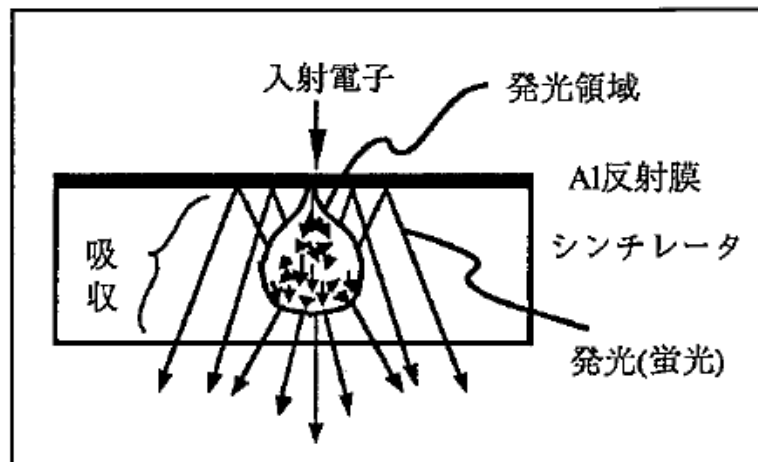


図 2.33 粉体シンチレータ内での光の吸収のモデル図

2. 3. 3. 2 大発光量単結晶・焼結体シンチレータ材料の探索

次に、単結晶シンチレータ材料の探索を行った。近年核物理計測・医療機器用にさまざまな単結晶・焼結体シンチレータが開発されてきており、電子顕微鏡用カメラ開発時に行った実験結果を参考に大発光が期待される以下の4種、即ち、単結晶 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ 、単結晶 GSO、焼結体 GOS、単結晶 YAG についての評価を行い、P46-20mg/cm²と比較した。各材料の基本物性値は表 2.2 の通りである。単結晶は光透過率が大きいいため、研磨・薄膜化せずに用いた。焼結体は 0.1mm 厚さまで研磨を施した。何れも表面に厚さ 40nm のアルミ膜を反射・電導膜として蒸着した。発光量と加速電圧の関係を図 2.34 に示す。これより以下のことが明らかになった。

- (1) $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ が最も発光量が大きく、P46-20mg/cm²のさらに2倍の発光量を有していた。
- (2) 次に GSO の発光量が P46-20mg/cm²と同等であることがわかった。
- (3) 単結晶 YAG シンチレータは電子線が十分に停止する厚さでも結晶内での光の吸収は少なく、入射電子線エネルギーに比例した発光量であることが確認される。しかし発光量の絶対値は粉体の約 1/2.8 と小さいことが明らかになった。

図 2.35 には、STEM 試料ホルダ上でモニタした照射電流(I_p)と上に述べた測定法で測定した発光量(S)、ノイズ(N)、S/N の関係を示した。これより以下のことが明らかになった。

- (1) $S \propto I_p$ 、 $N \propto \sqrt{I_p}$ 、 $S/N \propto \sqrt{I_p}$ の関係が成り立っている。
- (2) ノイズ(N)の点で、単結晶は P46 に比べ、約 1/2 と優れていることがわかった。
- (3) この結果、S/N の点で、P46-20mg/cm²に比べ、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ は約4倍、GSO は約2倍優れていることがわかった。

以上の実験から、検出器の高感度・高S/N化のためには、単結晶 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ が最も有望であることがわかった。しかし、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ は電子線照射に対する耐性が大きくなく、ダメージが問題になる場合は、耐性の非常に大きい GSO の適用が代替案であるとの結論を得た。

表 2.2 STEM 用シンチレータ候補材の特性表

シンチレータ	対NaI発光量 (γ 線)	最大発光波長(nm)	密度 (g/cm^2)	屈折率	潮解性	劈開面	形態	備考
GOS(Pr,Ce,F) ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$)	90-120	510	7.25	2.2	なし	なし	焼結体	
GSO(Ce) ($\text{Gd}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$)	25	430	6.71	1.85	なし	(100)	単結晶	照射耐性强
YAG(Ce) ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)	35	550	4.55	1.83	なし	なし	単結晶	粉体はP46
$\text{CaF}_2(\text{Eu})$	50	435	3.19	1.44	なし	なし	単結晶	照射耐性弱

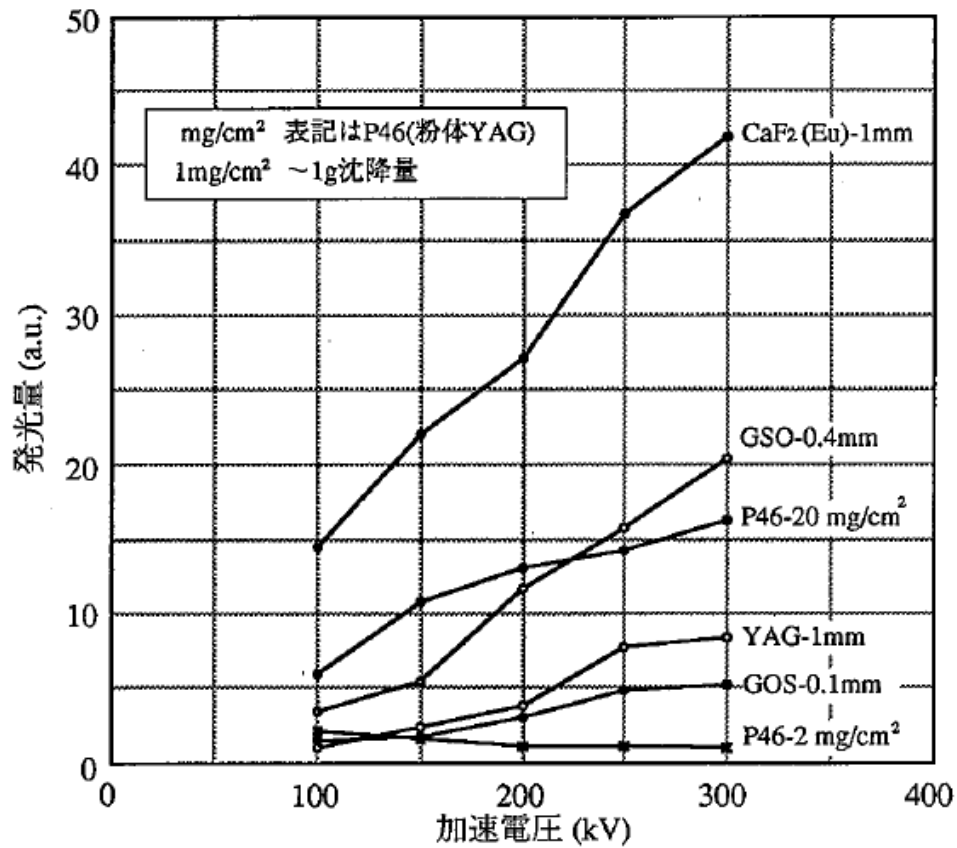


図 2.34 単結晶シンチレータ発光量の加速電圧依存性

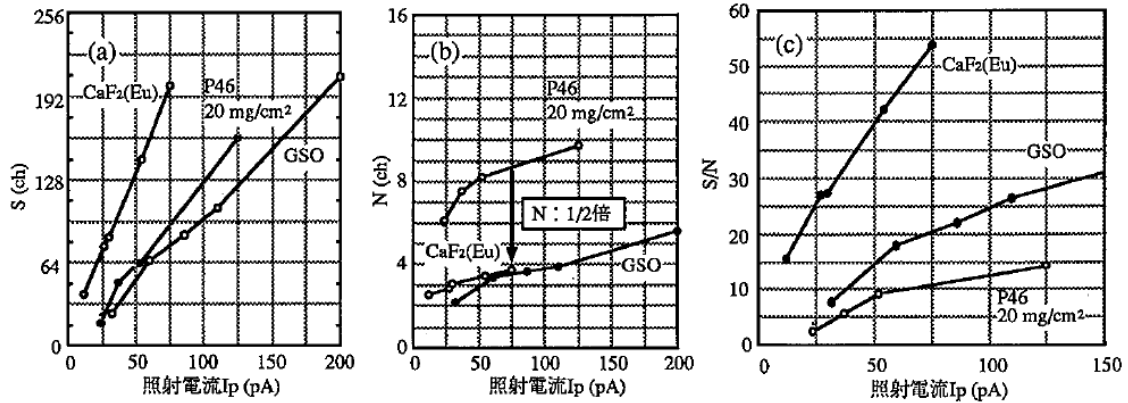


図 2.35 S,N,S/Nと照射電流の関係

次に、信号量を増大させることを目的として、光電子増倍管(PMT)の印加電圧(HV)を変化させることにより増倍率を調整し、この時のS/Nを測定した。CaF₂(Eu)、GSO、参照用P46-20mg/cm²についての測定結果を図 2.36 に示す。なお、ここで表記しているHVの単位は、STEM制御PCから数値入力する16進表記のデジタル値を10進表記に直した値であり、電圧値そのものではない。これより以下のことが明らかになった。

(1) S,NはHVに対し各々3次、2次関数的に増大しており、この結果 $S/N \propto HV$ の関係である。つまり通常使用している $HV < 1700$ ではHV増加によりS/Nは向上していることが明らかになった。

現在の信号処理回路では、3.5V以上の信号はオーバーフローしてしまうため入力できない。従って、PMTからの出力が大きい場合は、信号が3.5V以内に入るようにHVを小さくするか、オフセット調整で信号のDC成分をカットする。特にシンチレータの発光量が増加したため、信号電圧が3.5Vを超えるためHVを小さくすることがしばしばとなり、これについては回路の改良が必要である。

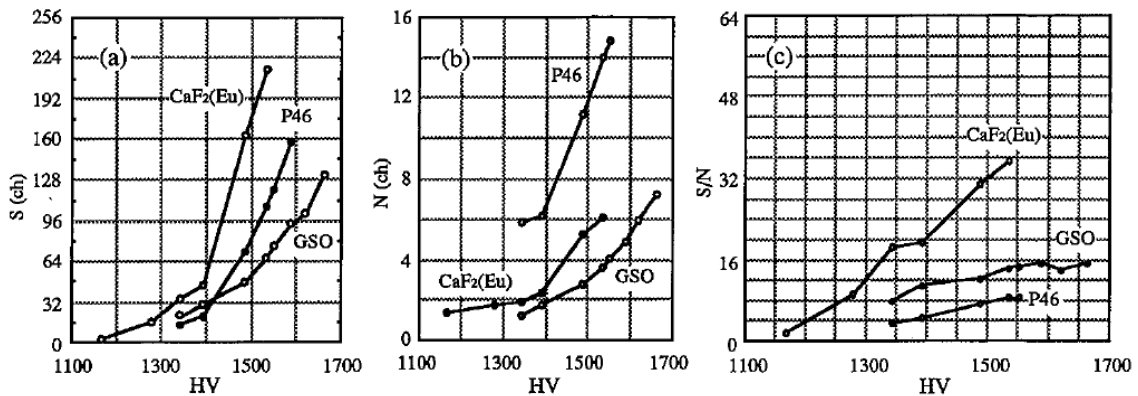


図 2.36 S,N,S/Nと光電子増倍管印加電圧の関係 (Ip=20pA)

2. 3. 3. 3 画像積算による高 S/N 化

ここでは画像の積算時間と S/N の関係を検討した。STEM においては 0.04sec/フレームの像情報を PC のメモリ上で 1~1024 フレーム積算できる(合計露光時間 0.04~40.96 sec)。画素サイズは全て 480×640 画素とした。GSO シンチレータを用いた場合の代表的 3 条件のヒストグラムと S/N の変化を各々図 2.37(a)、図 2.37(b)に、3 種類のシンチレータについて S/N を測定した結果を図 2.37(c)に示す。尚、今回用いた S/N 評価方法では、ノイズ量(N)を統計的にサブチャンネルまで測定できるため、8ビット信号処理系ではあるが、S/N~1000 は容易に評価可能である。実験の結果、以下のことが明らかになった。

- (1) CaF₂(Eu)では、2.56 sec 露光で 8 ビット ADC の限界を超える S/N>256 が実現でき、最大 40.96sec 露光では、S/N=540 に達する。
- (2) GSO では、10.24sec 露光で S/N>256 が実現でき、最大 40.96sec 露光では、S/N=320 となる。
- (3) P46-20mg/cm² では、40.96sec 露光では、S/N=120 であった。この場合、信号処理回路は 8 ビットシステムで十分であることが明らかになった。
- (4) 図 2.37(b)のような露光時間<5.12sec では、概ね $S/N \propto \sqrt{\text{露光時間}}$ が成り立っているが、図 2.37(c)のように、より長時間積算では S/N 値は露光時間に対し飽和傾向を示している。従って、時間で平均化されないノイズ成分、例えばシンチレータの傷のような固定パターン等の要因が混在しており、限界の S/N 値を決定していることが示唆される。

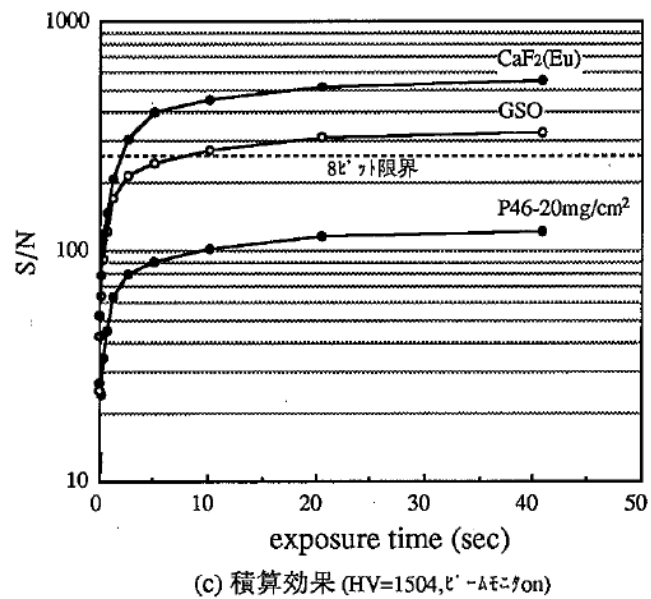
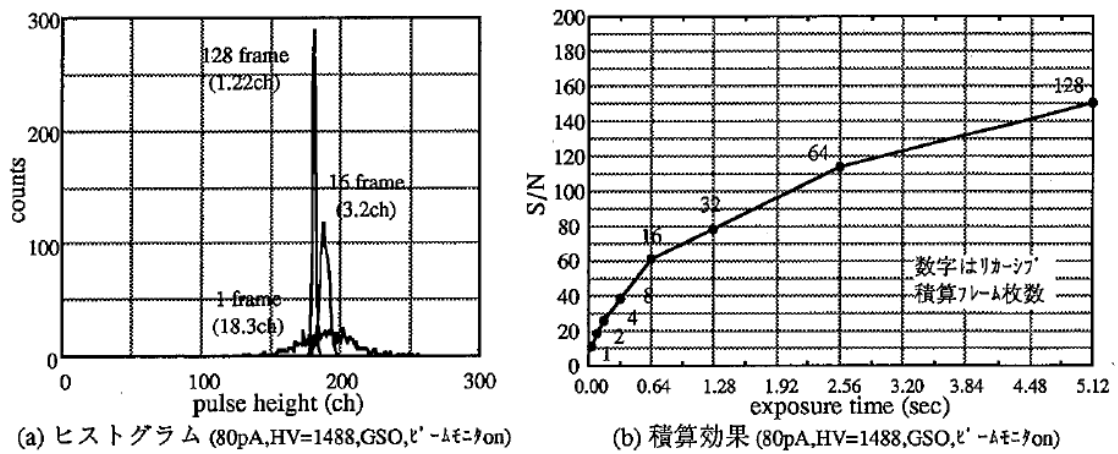
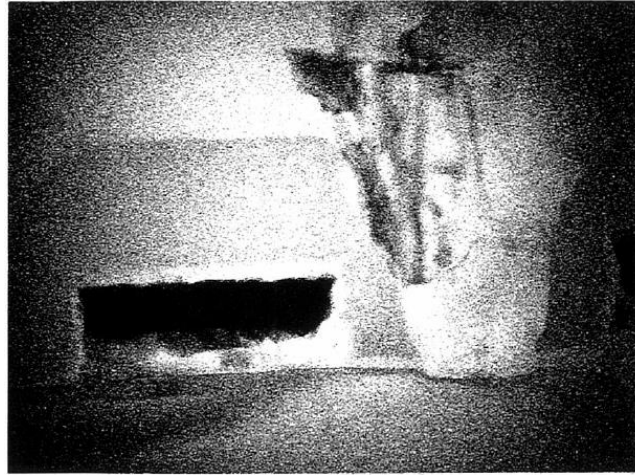


図 2.37 露光時間(フレーム積算枚数)と S/N の関係

画像積算の効果を半導体DRAM試料観察により確認した。ここでは、1mm厚さの $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ と参照用 P46-20mg/cm^2 シンチレータを検出器に搭載し、FIBで厚さ $0.2\ \mu\text{m}$ 程度に薄膜化した16メガビットDRAMの断面試料をセットし、これを明視野 STEM 像観察した。両者とも同一条件、即ち試料位置での照射電流は 40pA 、 0.04sec/フレーム を 32 フレーム積算とし、合計の露光時間は 1.28sec で撮影した。図 2.38(a)は P46-20mg/cm^2 を用いた場合の観察例で、像 $\text{S/N}=20.0$ である。また、図 2.38 (b)は $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ を用いた場合の観察例で、像 $\text{S/N}=114$ である。像質の優劣は像全体を覆うランダムノイズ量からも明らかであり、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータで撮影した像では、たとえばゲート電極やコンタクトの多結晶粒子の重なりによって生じた微小なコントラスト差などが明瞭に識別できていることがわかる。さらに、図 2.38 (a)と図 2.38 (b)は視野が異なるが、図 2.38 (c)には図 2.38

(b)同一視野で図3.38a)とほぼ同様の $S/N(=20.3)$ となるように積算数を2枚とした観察例を参照として示した。図2.38(c)では、微小なコントラスト差や微細構造観察は困難であることがわかる。このように、半導体評価においては像強度差が1%以下である観察対象がしばしば現れ、高速観察時においても $S/N > 100$ が実現できることは大きな効果と考えられる。



(a) P46-20mg/cm² (S/N=20.0 ;32 フレーム積算)



(b) CaF₂(Eu) (S/N=114 ;32 フレーム積算)



(c) CaF₂(Eu) (S/N=20.3 ;2 フレーム積算)

図 2.38 半導体試料観察による像 S/N の改善効果

2.3.4 まとめ

STEM 用電子線検出器用シンチレータの選択においては、上記のように発光量(S)が仮に小さくても S/N が優れていれば、光電子増倍管の印加電圧を大きくするほか、PC 上には電氣的に明るく映すことができることから、選択の根拠となり得ることがわかった。特に、今回の実験では、粉体シンチレータのノイズ(N)が大きいことが定量的に示された。一方、結晶性シンチレータである $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ を用いて長時間画像積算することで高 S/N 化が図れ、例えば 40 秒積算では $S/N > 500$ となった。これは当初目標の $S/N > 256$ を大きく越える結果であり、画像処理回路が 8ビットでは不足であることを示した。

最後にこの結果の妥当性について述べてまとめとする。P46(粉体 YAG(Ce))シンチレータは図 2.39(a)に図示されるように、粒径数 μm の粉体を厚さ $2\text{mg}/\text{cm}^2$ (実効厚さ約 $5\mu\text{m}$) に沈降堆積してバインダ樹脂で固めたものである。樹脂部分では電子線はエネルギーをロスするものの発光しないことから、発光量は電子線入射位置により異なると予想される。また生成された発光(蛍光)はシンチレータ粒界にて多重散乱され、次第に強度を弱めていく。発光は発光点から全方位に放射される為、放射角によって検出器まで到達する光の光路差が生じ、検出光強度には分布が出来ると推定される。この結果、1電子が光電子増倍管で生成する光電流には揺らぎが発生し、図 2.39(b)に示されるように、これらの積算である信号電流にも揺らぎが発生する。ここで信号電流の平均絶対値が S であり、揺らぎ量が N となり、揺らぎ量が大きいほど像の S/N が劣化するため、シンチレータの高密度化(単結晶・焼結体化)により、信号電流揺らぎ N を抑制できると考えた。さらに、バインダ樹脂は長時間使用により焼き付きが問題となることから、S/N の経時劣化も粉体シンチレータでは大きいことが予想される。これらの問題はシンチレータの単結晶化で解決されるが、粉体シンチレータの発光量の大きさにも魅力があり、これを活かす可能性に信号処理のデジタル化が挙げられる。デジタル信号処理回路の効果を図 2.39(c)により説明する。デジタル方式では、1電子で発生した1光電流パルス毎に時間幅の狭いロジックパルスを発生し、これをカウンタで計数する事により、単位時間当たりのパルス数を像強度として検知する。従って、仮に1電子で発生した光電流に揺らぎがあっても、対応した 1 パルスが生成されるため計数値には変化がなく、結果として信号揺らぎがない分、アナログ方式より高 S/N が期待できる。ここでの課題は、STEM で大電流照射を行うと発光波形同士が重なり合い、デッドタイムやミスカウントを発生することであり、図 2.39(c)に図示したように、光電流パルスが十分に離散的であること、即ち電流量に上限があることが問題になると予想される。特に微弱電流照射時の高 S/N 像観察には効果があるものと考えられる。現在の信号処理回路はアナログ方式のままであり、デジタル化については今後の検討課題と考える。

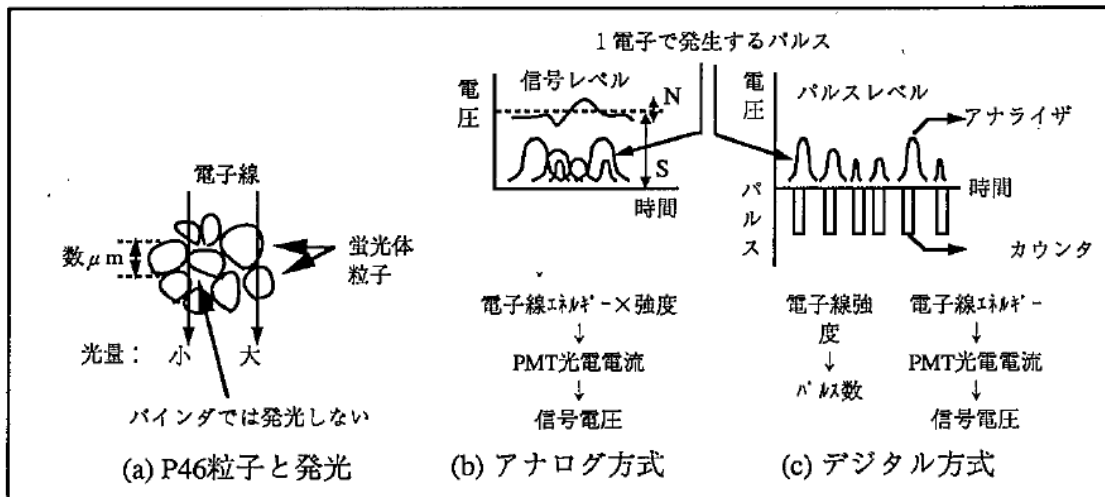


図 2.39 粉体シンチレータ発光と信号処理方式の比較

2.4. むすび

ハーピコン管を用いた TEM 用撮像装置については、線広がり関数から像分解能を評価する方法と発光量を精密に測定して感度を評価する方法を考案し、さまざまなシンチレータ材について、材質と厚さの最適化を行った。実験の結果、最適条件は加速電圧にもよるが、感度重視か、解像度重視か、もしくは後述するように耐照射ダメージ重視かで選択条件に幅が出る結果となった。代表的な加速電圧 100,200,300kV における得られた知見を整理すると以下ようになる。

- (1) 加速 100kV では、100 μm 以上の厚い $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータが最適である。
- (2) 加速 200kV では、100 μm 以上の厚い $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータが最適である。但し照射ダメージが気になる場合は GSO シンチレータを用いることとなり、この場合は発光量を重視した場合は厚さ 60 μm 、解像度を重視した場合は厚さ 50 μm が最適である。
- (3) 加速 300kV では、解像度重視の場合は 50 μm 厚さの $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ が最適である。感度と解像度がトレードオフの関係にあるため、感度重視の場合は解像度劣化が許容できる範囲でできるだけ厚い $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータが適当となる。高加速になるほど電子線の照射ダメージの影響が出やすくなるため、ここでも GSO シンチレータを用いることとなり、この場合は厚さ 80 μm が最適となる。
- (4) 1 電子を入射した場合の検出感度を算定した。撮像管の暗電流がノイズ成分となるが、GSO シンチレータを用いた場合は $S/N=6$ 、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータを用いた場合は $S/N=25$ となり、当初目標の $S/N>3$ を上回る結果を得た。

ハーピコン管を用いた TEM 用撮像装置は製品化され、多くの電子顕微鏡に搭載されたが、実績から判断すると、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ と GSO 選択は半々の結果となった。但し、3MV の超高压電子顕微鏡(大阪大学)に搭載されたカメラは照射ダメージの観点から GSO が選択された。

- (5) STEM の検出器は TEM の撮像装置のように感度と解像度がトレードオフになることなく、例えば SEM の二次電子検出器や TEM 観察室に装備される蛍光板に用いられる粉体シンチレータすら候補材になるほどであったが、粉体シンチレータは発光量が多いものの、最終的な像 S/N の観点では $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ と GSO などの単結晶シンチレータに大きく及ばない結果となった。
- (6) $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ が像 S/N(感度)の観点で GSO に勝るが、蛍光の時定数の違いによる残光感が前者のほうが強く、最終的には使い勝手と好みでの選択となることがわかった。
- (7) 画像積算による高 S/N 化を図った。最大 40.96 秒まで積算できる装置とし、GSO では $S/N=320$ 、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ では $S/N=540$ を実現した。いずれも目標の $S/N=256$ を上回る結果となった。

第3章 3次元電子顕微鏡によるナノ構造評価技術^[3-6]

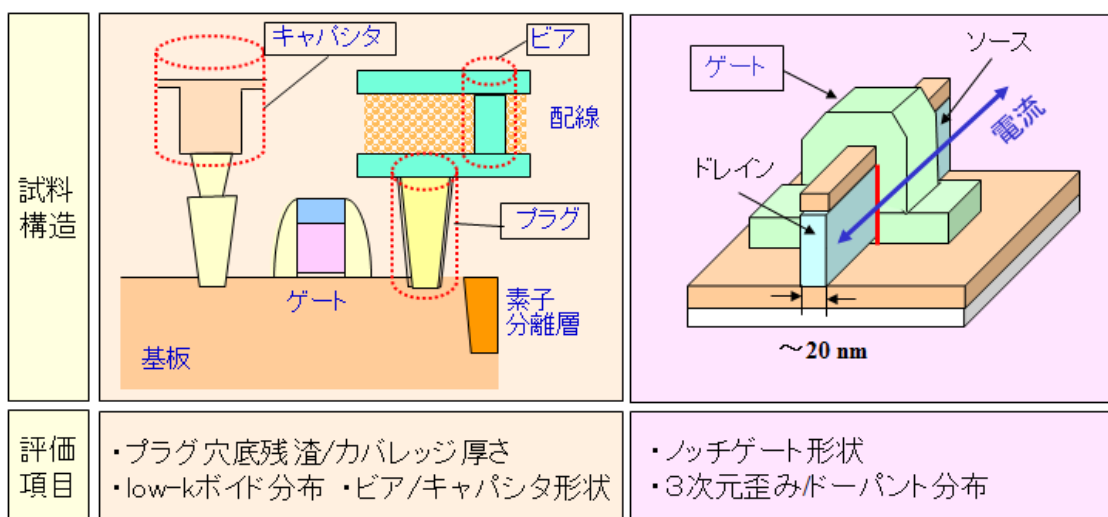
3.1. まえがき

透過電子顕微鏡はナノメートルオーダーの高分解能性を有し、分析機器を搭載していることから構造情報のみならず、組成や電子状態まで評価できる強力な評価ツールである。しかしながら汎用の200-300kVの加速電圧を有する装置においては、電子線の透過能が原子番号にも依存するが一般的に数100nm厚が限界である。このため、電子が試料を透過するように、試料を薄膜化するとともに、透過した電子を用いた結像を行うことから、得られる情報はいわゆる影絵のような2次元像であり、そこに含まれる情報も試料厚さ方向に積算された投影像となる。すなわち、1回の測定だけでは本質的に2次元情報しか得られない。

図3.1には半導体デバイスにおける3次元評価課題を図示した。半導体プロセスの微細化、新構造導入に伴い、形状、寸法評価をナノメートルレベルの高空間分解能で3次的に評価する必要性が増大している。こうした評価課題に対し、試料もしくは照射ビームを傾斜して撮影した複数枚の像から厚さ方向の情報を抽出することが試みられ^[3-1,3-2]、例えばDRAMのプラグ直下における欠陥形状観察等が実現した^[3-3]。

しかし、従来法で作製した試料は通常平板形状であるため、図3.2に示すように試料傾斜角は電子線透過厚が2倍になる 60° 程度が観察上限であり、傾斜角 $\pm 90^\circ$ の全方位立体観察は不可能であり、視野角制限によるアーティファクトが発生し、ナノメートルオーダーの高分解能観察も困難だった。また、試料を傾斜すると電子線入射方向との角度が変化し、結晶性試料では回折コントラストが変化するという問題があった。複数の方向から観察した像を3次元構築するCT(Computed Tomography)処理は、像強度と試料厚さ(原子数)が比例関係にあることを前提としているため、試料厚さ(原子数)が同じでも回折効果でコントラストが変わるのは非常に都合が悪い現象であり、解決すべき課題であった。

こうした問題に対応するため、1997年9月より5年計画で科学技術庁(現・文部科学省)の科学技術振興調整費知的基盤推進制度による委託研究「3次元電子顕微鏡の開発」の支援を受け、3次元電子顕微鏡システムの研究開発を進めた。本章では、特に高分解能な3次元電子顕微鏡のための高精度なステージを開発と、これを応用しその有効性を示したことについて詳述する。



MOSデバイス構造

FinFET (+歪Si技術)

図 3.1 半導体デバイスにおける3次元評価課題

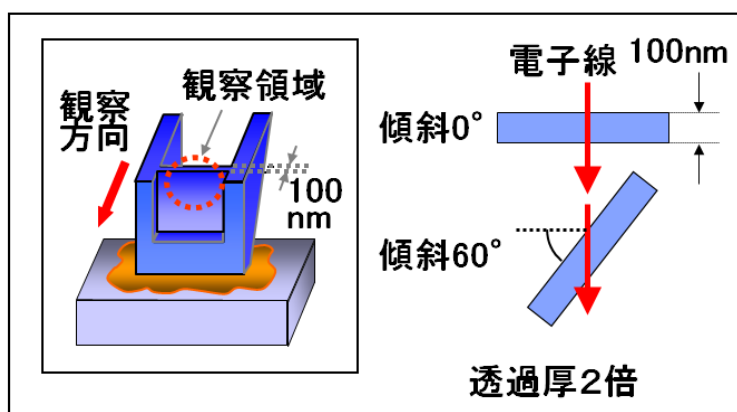


図 3.2 平板形状試料による3次元観察

3. 2. 3次元電子顕微鏡

ベースにした電子顕微鏡は加速電圧 300kV の冷陰極電界放出形透過電子顕微鏡(日立 HF-3000)である。図 3.3 に装置構成の概略と開発した技術の特長を示した。上記の委託研究「3次元電子顕微鏡の開発」では、①三次元空間分解能:0.5nm、②組成・結合状態分析のエネルギー分解能:0.5eVの2つも目標を掲げて研究開発を進めた。開発した装置の外観写真(2013年2月撮影)を図 3.4 に示す。

この論文では、図 3.3 中に赤枠で強調した3つの構成要素の開発に主体的に従事したので、これについて述べる。研究の目標は以下のものとした。

(1) 試料ステージのユーセントリック精度を試料傾斜 60° のとき 5um 以下とした。これは、この視野

ずれ量に収めることで、視野ずれを画像で追跡できるためである。

- (2) 試料の傾斜可能角度を従来の $\pm 60^\circ$ から全方位(360°)に目標設定した。いうまでもなく、視野角制限があると3次元画像再構成時(CT 処理時)にアーティファクトの原因になり、3次元像の空間分解能が低下するためである。

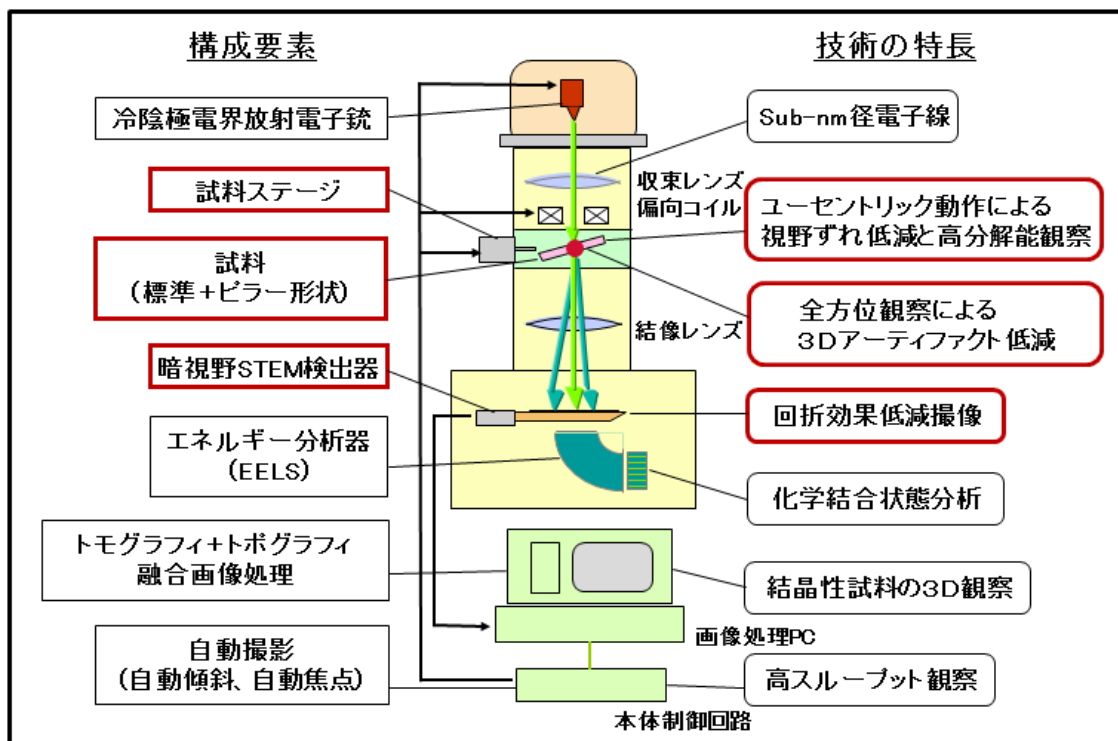


図 3.3 3次元電子顕微鏡の構成要素と技術の特長

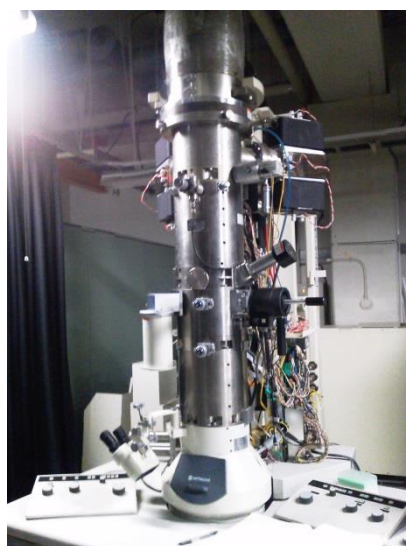


図 3.4 開発した3次元電子顕微鏡の外観写真

3. 2. 1 ユーセントリック試料ステージ

図3.5を用い、試料ステージで試料を傾斜した際の視野ずれの問題を説明する。図3.5(a)は回転体の上に観察対象があり、電子線照射位置と観察対象位置の合わせ込み、すなわち視野探しのステージ微動は回転体全体を x, y, z 方向に移動することで成される。この方式では、回転体が傾斜すると電子線方向から見た観察対象の位置がずれてしまう。これを一般に「非ユーセントリック」な状態と言う。例えば傾斜軸から 1mm 離れた観察対象は 30° 傾斜時に試料高さが $500\ \mu\text{m}$ 、視野ずれ量が $150\ \mu\text{m}$ (60° 傾斜時では $500\ \mu\text{m}$) となり、観察に大きな支障となった。一方、図3.5(b)は回転体の上に y, z 方向の微動機構がある方式である。ここでも、回転体が傾斜すると電子線方向から見た観察対象の位置がずれてしまうが、上記の y, z 方向の微動機構で補正することができ、視野ずれが起きない状況を維持できる。これを一般に「ユーセントリック」な状態という。3次元観察においては、多数枚の2次元像を撮像することから、高いユーセントリック精度を持つステージを開発することし、その目標を、①傾斜時の視野ずれ $2\ \mu\text{m}$ 以下、②視野範囲 2mm 角、③全方位観察(傾斜角 $\pm 90^\circ$) とした。

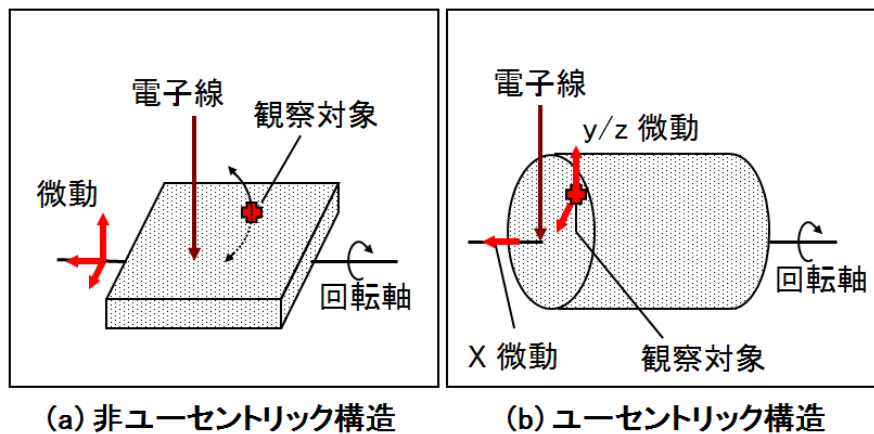


図 3.5 視野ずれを抑えるユーセントリック構造

今回考案したステージの鏡体上方向から見た装置原理図を図3.6に示す。紙面垂直方向を z 方向、紙面左右、上下方向をそれぞれ x, y 方向と呼ぶことにする。また、 x 方向を回転軸とした回転角を θ と呼ぶことにする。試料は通常電子顕微鏡同様 3mm ϕ のメッシュに固定され、試料ホルダ先端に設置される。試料ホルダは試料ホルダガイドに挿入・固定されている。試料ホルダガイドの先端は球面になっており、球面座内に納められる構造である。従って、試料ホルダは球面座中心を不動点として x 軸に対して才差運動でき、任意の y, z 位置に試料を移動できる。また、試料ホルダ全体が θ 回転可能となる。ここで、試料位置を y, z 位置に高精度に制御するため、試料ホルダガイドの外層に設けられた回転シリンダ上に、 y, z 2方向から固定された微動モータを設け、微動モータの向かい側に設置された押し返しばねなどで挟まれる。微動モータは電気的パルス入力により

出し入れ可能であり、位置復元力は押し返しばねで生成する。試料ホルダは回転シリンダを介して θ モータにより x 軸周りに回転する。微動モータはユーセントリック機能を持たせるためにこの回転シリンダ上に設置され、回転シリンダと一緒に x 軸周りを回転する。何故ならば、回転シリンダの持つシリンダ回転軸上にあるものは、回転時に方位は変えるものの x 、 y 、 z の何れの方角にも移動することがない。従って、微動モータは回転体、即ち回転シリンダ上に固定されていて、試料は絶えず微動モータにより回転軸上に移動させるようにすれば、回転時の視野ずれ、焦点ずれが存在しない状態にできるためである。また、 x 方向の試料微動は試料ホルダガイドに固定された x 微動でこにより実現される。即ち、試料ホルダ取手をてこで微動モータにより紙面右方向に押し上げることで試料は微動できる。反対方向への復元力は、大気と真空の差圧で試料ホルダが鏡体側に吸引される力を利用している。さて、試料ホルダは回転シリンダをガイドとして回転するほか、球面座をもガイドにして回転する構造であるため、シリンダ回転軸が球面座中心を通る様に両者の位置関係を調整する必要がある。この調整が内場合、試料ホルダは微動モータとの接触部分でシリンダ回転軸と球面座中心の離心距離を半径とした首振り回転現象を起し、試料もシリンダ回転軸周りに才差運動を起す。そこでシリンダ回転軸を球面座中心に通すための回転中心補正ネジを y 、 z 2 方向に設けた。さて、この調整プロセスをユーセントリック調整と呼ぶ。この調整により、不動の回転軸を形成でき、この軸上に試料の目的部位を微動モータで移動できることから、試料回転時の視野ずれ、焦点ずれを抑えることが可能になった。しかしこの回転軸方向は回転シリンダと電子顕微鏡鏡体の位置関係で決まるため、常に電子顕微鏡中心(対物レンズ中心)を通るとは限らない。そこで、ユーセントリック調整されたステージ系全体の方向を調整し、回転軸を対物レンズ中心に通す機構を新たに考案・製作した。即ち、回転シリンダを保持し、球面座を含む回転シリンダガイドを第2球面座で電子顕微鏡鏡体に固定する形とし、電子顕微鏡鏡体と回転シリンダガイドの相対位置関係を調整する視野中心補正ネジを設けた。これにより回転シリンダや試料ホルダのユーセントリック条件を崩すことなくステージ全体を第2球面座で回転させ、シリンダ回転軸方向を対物レンズ中心に通るように設定できるようになった。

次に、従来のユーセントリックステージについて、鏡体上方向から見た装置構成図を図 3.7 に示す。この図から明らかなように、従来方式は以下の欠点を有していた。即ち、(1)球面座が 1 個のみであり、回転軸方向の対物中心への調整は不可能であった。従って、高倍率観察時はユーセントリック条件が満足できないこと、大角度傾斜時の視野ずれが問題になった。また、(2) x 微動が、試料ホルダ先端でホルダを大気側に押し出す左微動機構であるため、ホルダの片持ち構造が不可能であり、3次元観察用円筒形試料の固定や全方位観察が不可能であった。さらに、(3)左微動機構は x 微動モータの押す方向と試料ホルダ移動方向が直線状に並んでいないことから、 x 微動の + 方向と - 方向の変換時に蛇行が発生したことなどが上げられる。一方、新方式の予想される問題点は、(1) x 微動をステージに搭載するため重量が増大し、振動の点で不利であること、(2)試料から離れた位置で試料ホルダが微動モータにより固されるため、室温変化で発生する試料ホルダの伸び縮みがドリフト量に直接大きく影響する点である。これらの得失を把握した上で、新方式を採用し、次に述べる試料ステージを設計・試作した。

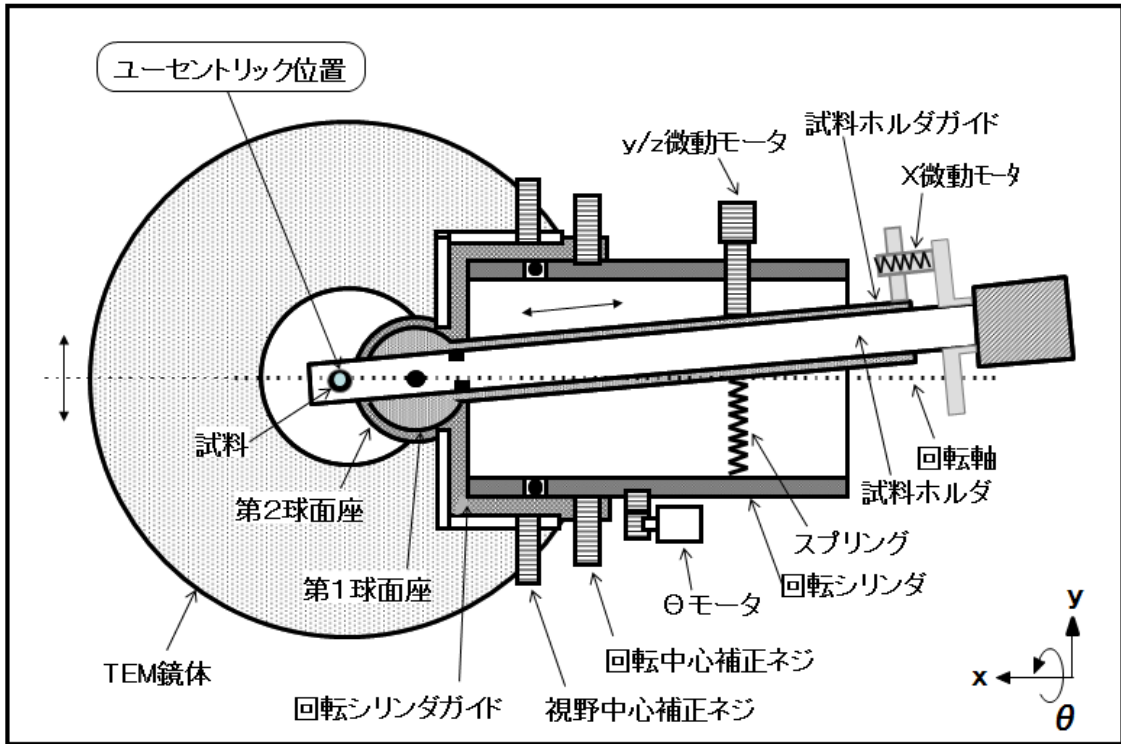


図 3.6 本開発ユーセントリックステージの基本構成

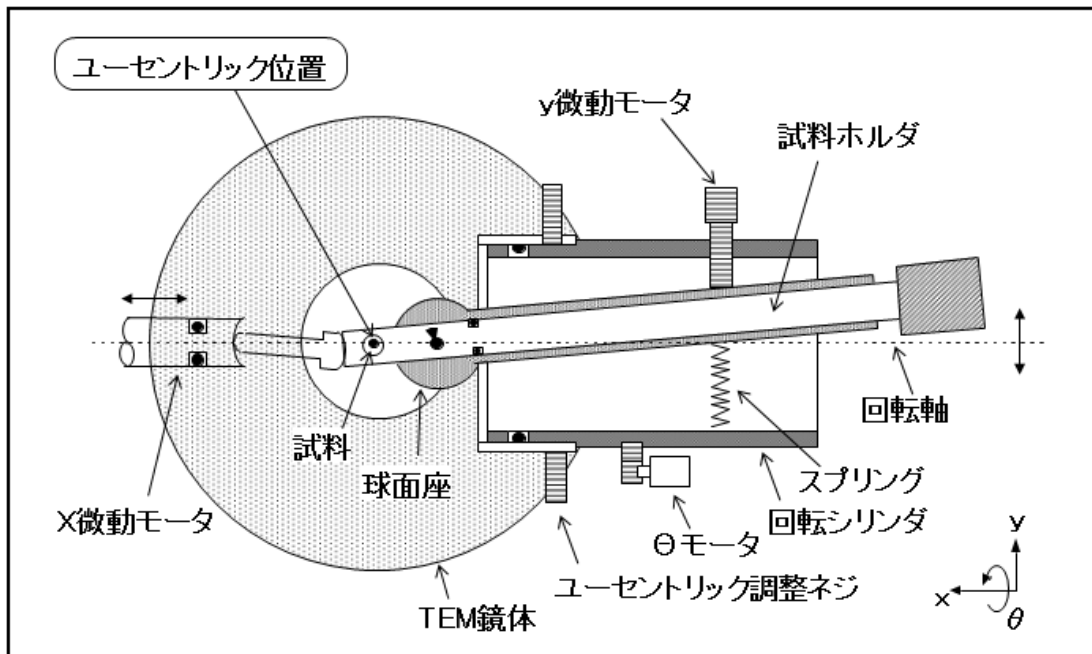


図 3.7 従来ユーセントリックステージの基本構成

製作したステージの鏡体横方向から見た組図を図 3.8 に示す。試料ホルダ先端は高分解能観察用に設計された対物レンズの 5.5mm の上下極間ギャップ内に挿入される。試料ホルダはこの中で $\pm 90^\circ$ 回転させるため、先端部分の最大径は 5mm 以下に抑えた。微動モータは x、y、z 方向全て同一パルスモータ型を用い、入力 1 パルス当り微動モータ先端は 4.35nm のピッチで移動する。この移動はてこを介して試料さやに伝達されるため、移動量はてこ比で減じられる。例えば x 微動のてこ比は 2.60 であるため、微動精度は $4.35\text{nm}/2.60=1.67\text{nm}$ が実現される。微動モータとてこ、試料ホルダガイド間は、隙間を極力減らし、回転軸がたを抑える構造とすることで剛体的に接合するように配慮をした。例えば x 微動でてこ試料ホルダの接合点はてこ側をサファイヤピポットとし、試料ホルダ側に超硬チップを埋め込むことにより、両者の弾性変形を抑える構造とした。同様に各微動モータとてこの接合点は全ててこ側に超硬チップを埋め込んだ。x 微動でてこのアクチュエータ押し力に対する復元力は押し返しばねで発生させるが、ばね力は最適値が存在し、本装置では 2.4kg に設定した。予備実験より、ばね力はこれより弱い場合は試料が正規位置に微動するまでの時間が長くなり、強い場合は微小微動精度が落ち、例えばばね力を 3.1kg にした場合は、15nm 以下の微動を制御できなかった。また、各てこの回転軸受けにはがたの原因となるベアリングは用いず、ピポットによる締め付けによる固定法を用いた。予備実験より、ここでの締め付け力は 3kg とした。ここで締め付け力がこれより弱い場合は回転軸のがたが発生し、強い場合は回転軸の回転特性が悪くなり、特に微小微動精度が落ち、10nm 以下の微動が不可能となった。試料ホルダと試料ホルダさや間の O リングすべり面部分には真空グリース(ホンブリン)を薄く塗布し、すべり摩擦力(当初 800g)による x 方向のロストモーションを極力押さえるようにした。この結果、試料ホルダの出し入れに必要な力を、大気中で 330g 以下とし、x 方向駆動力である大気圧 1kg(試料ホルダ O リング中心径 12mm であるため、大気圧 $\sim 1\text{kg}/\text{cm}^2$ より、差圧は 1130g)より十分に小さい値にすることができた。

ユーセントリック精度は、試料傾斜時の視野ずれ量から算出した。結果を図 3.9 に示す。観察像にはサイズが既知のラテックス粒子を用い、これをマイクログリッドの上に散布下試料を用いた。これが傾斜と共に、傾斜軸に対して垂直方向に移動する。図 3.9 より、 60° 傾斜でのユーセントリック精度は $2.0\ \mu\text{m}$ であることが分かる。同様に、 30° 傾斜時の移動量は $0.5\ \mu\text{m}$ 以内であり、目標のユーセントリック精度が得られていることが確認できた。

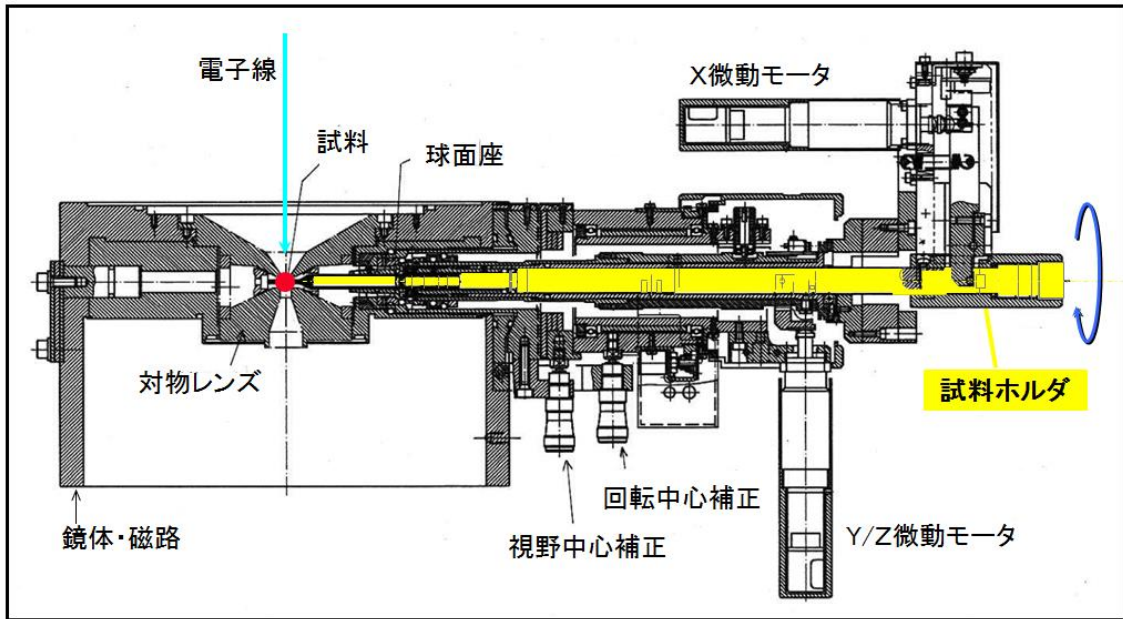
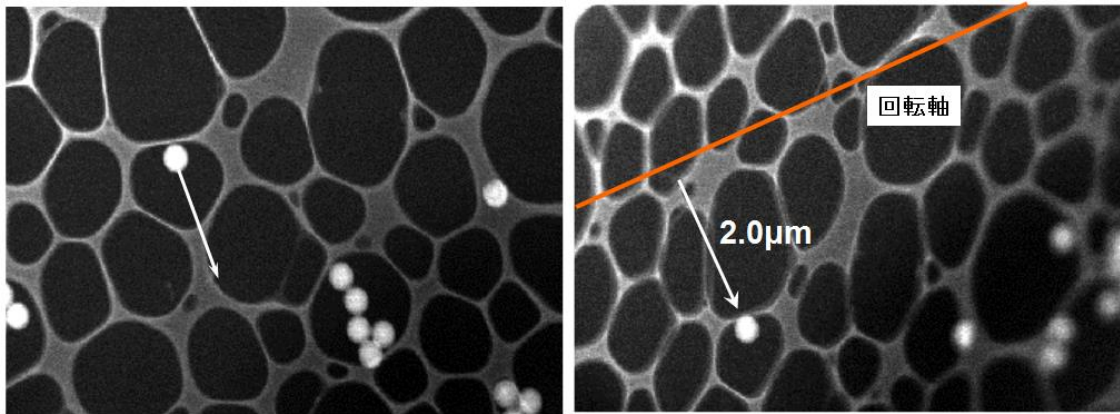


図 3.8 本開発ユーセントリックステージ



(a) 回転前

(b) 60° 回転後

図 3.9 ユーセントリック評価結果:ラテックス微粒子の暗視野 STEM 像

3. 2. 2 3次元試料ホルダおよびピラー試料加工法

FIB(Focused Ion Beam)技術の進展に伴い、試料形状の自由度が上がり、例えば観察したい極微小な領域をマイクロサンプルとして、基板から孤立させて取り出すことができるようになってきた^[3-4,3-5]。従来の平板型試料では、たとえユーセントリック精度の上がった試料ステージを用いても図 3.2 で述べたように電子線透過厚さの増大し、90° に近い傾斜角度での観察の困難さは改善されない。そこで、電子線透過を阻害する観察対象外の基板部分を極力減らすように、図 3.10 に示す

円筒形状の試料観察を考案した。

試料の加工方法を図 3.11 に図示する。マイクロサンプリングの手法で取り上げた試料片を一旦試料台に固定する。そしてFIBの任意形状加工ソフトを用い、イオンビーム走査領域の中心を円状に残すように加工することで、円筒形状の試料加工が可能となる。ここで、電子線が十分に透過するように、円筒の直径を100nm程度にする。これにより、図 3.10 右図に示したように、試料を傾斜しても電子線の透過厚さは常に一定に保たれる上、試料ホルダを工夫することで一方向に何回でも回転して観察することができる。これは平板形状試料では傾斜角 $\pm 90^\circ$ の観察を行っていたが、途中で傾斜方向を反転させる必要があり、これはバックラッシュを発生していた。すなわち微妙な視野ずれが発生するほか、傾斜角度の読み取り誤差となり、これはあとでCT処理する際のアーティファクトの原因となった。このため、円筒形状試料を一方向に回し続けて観察できることは大きなメリットとなった。

そこでこのような円筒形状試料を観察するため、図 3.12 に示す構造の全方位傾斜試料ホルダを設計、試作した。マイクロサンプルを搭載した試料台は $\phi 1\text{mm}$ 、2.5mm 長で通常のピンセットでハンドリングできる。これを中心軸が回転する試料ホルダの先端に固定できるようにした。図 3.12 左のSEM像から明らかなように、100nm 径程度に補足した円筒部分が電子線入射方向に対して垂直に露出しており、電子線がささえぎる物なく透過していることがわかる。図 3.13 はホルダの外観写真である。ホルダ左端にパルスモータが備えてあり、電氣的にホルダ中心軸、すなわち先端のマイクロサンプルを回転できる。

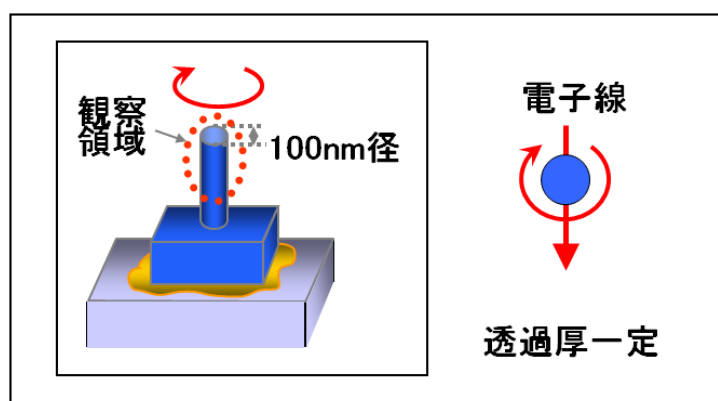


図 3.10 円筒試料(マイクロピラー)による3次元観察

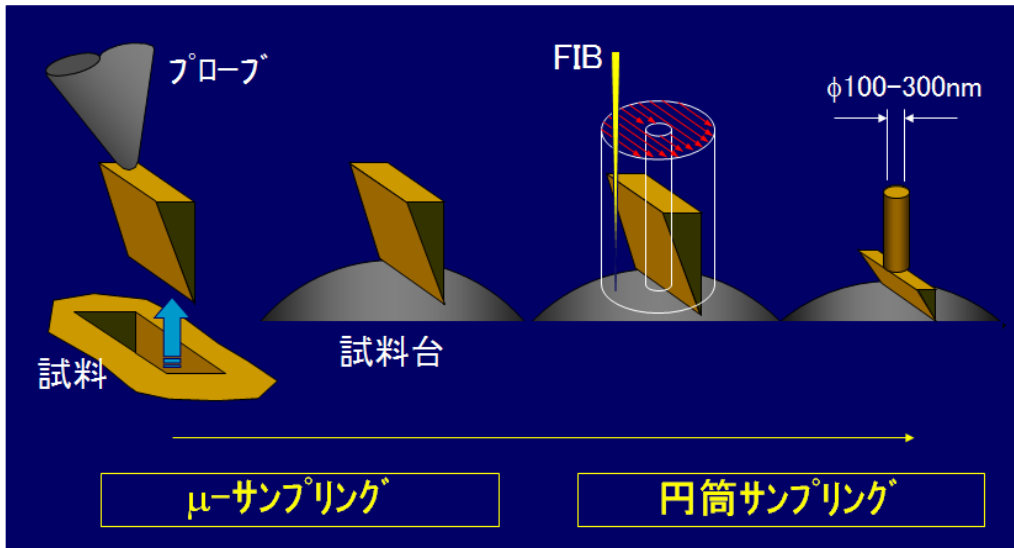


図 3.11 FIB- μ サンプリングによる3次元観察用円筒形サンプル作製法

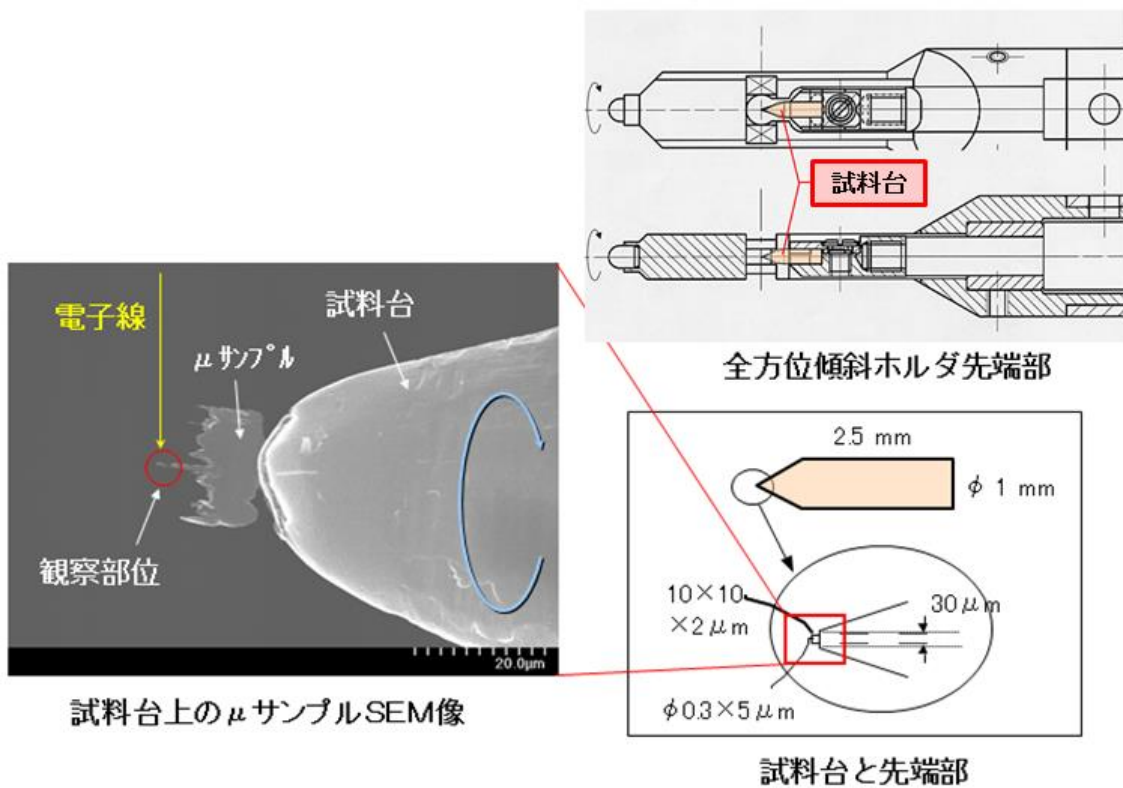


図 3.12 3次元観察用全方位傾斜試料ホルダとピラー形状試料

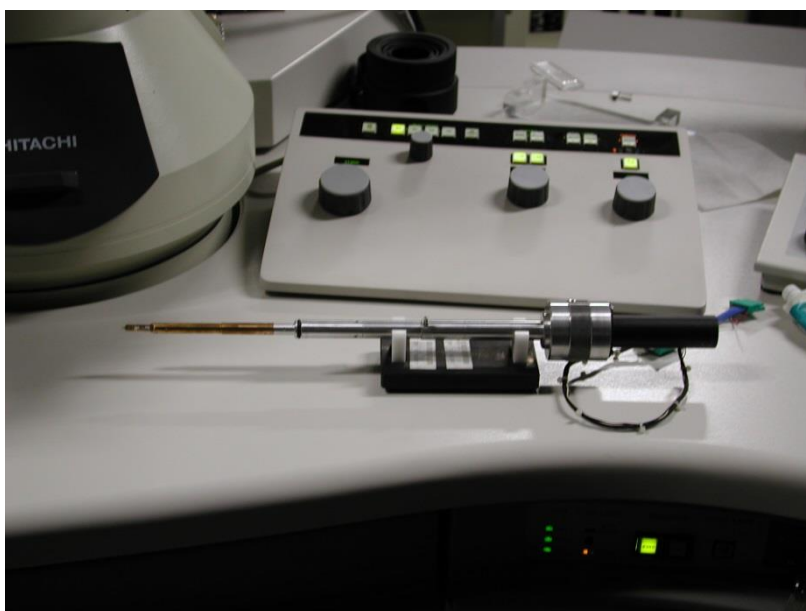


図 3.13 全方位傾斜ホルダの外観写真

3. 2. 3 高感度暗視野 STEM 検出器

撮像には、高角度散乱円環状検出暗視野 STEM 法 (HAADF-STEM: High-Angle Annular-Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) を用いた。検出器の配置を図 3.14 に示した。収束電子線を走査しながら試料に照射し、数十 mrad 以上の高角度に散乱した電子線の強度を検出して画像を得る。円環状検出器に取り込む透過電子線の散乱角度 2θ の範囲を制御できるので、ブラッグ回折した強い強度の電子線(散乱角度が数十 mrad 以下)を検出器から外すことができる。これにより、電子線の回折に起因する等厚干渉縞が消失し、試料の原子番号、密度、厚さのみに依存した CT 処理向けの像コントラストが得られる。開発装置の典型的な観察条件は、散乱角度検出範囲 56~266mrad、入射電子線の収束半角 7.5mrad、電子線直径 0.2nm、とした。STEM 検出器の高感度化のために、電子を光に変換するシンチレータの材料と厚さを最適化した。これについては 2. 3. に詳細を記載したので、ここでは詳細は省略する。

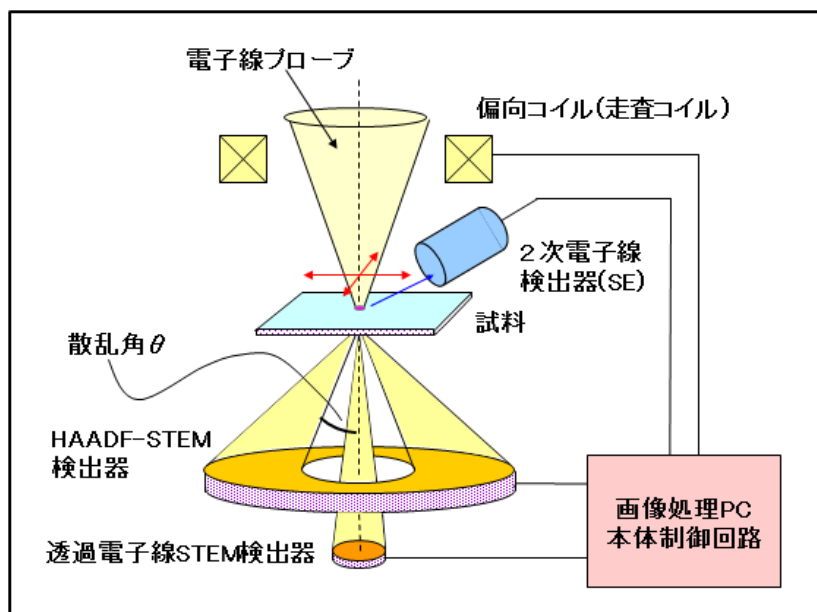


図 3.14 3次元電子顕微鏡における STEM 検出器の構成

3. 3. 材料・デバイスの3次元ナノ構造評価

3. 3. 1 ZnO テトラポッド型微粒子の3次元評価

初めに ZnO 粒子を観察した。この試料は Zn 単体を大気中で燃やした際に発生する煙(ZnO 針状結晶)をマイクログリッドに捕集したものである。この試料は微粒子であることからマイクロサンプルにはできないため、図 3.9 のラテックス粒子と同様にマイクログリッドの上に散布し、ユーセントリックステージを用いた大角度傾斜で観察した。HAADF-STEM の検出角は 50-266mrad、 -48° から $+78^{\circ}$ まで 3° ピッチで 43 枚の像を取得した。図 3.15 に回転シリーズ像の一部を示した。このシリーズ像をトモグラフィ処理した結果が図 3.16 である。この像からは、明らかに再構成された微粒子の形状が歪んだり、本来粒子のない空間にはみ出したりといったアーティファクトが見出される。これは、ZnO 粒子が結晶性を持っているため生じる回折コントラストのためであると推定される。すなわち、図 3.18 に示されるように、トモグラフィ処理は像強度と試料厚さ(原子個数)が比例関係にあることが大前提であり、回折効果でこれが比例関係からずれると形状のアーティファクトを生じてしまう。そこで、像強度は用いず、試料形状の輪郭線から元の3次元形状を求めるトポグラフィの手法で再度 ZnO 粒子の3次元再構成処理した結果が図 3.17 である。本結果から、結晶が結晶学的なテトラポッド形状であり、各針状結晶の先端は根元と太さが異なり約 10nm であるなどの微細構造の情報を得ることができた。

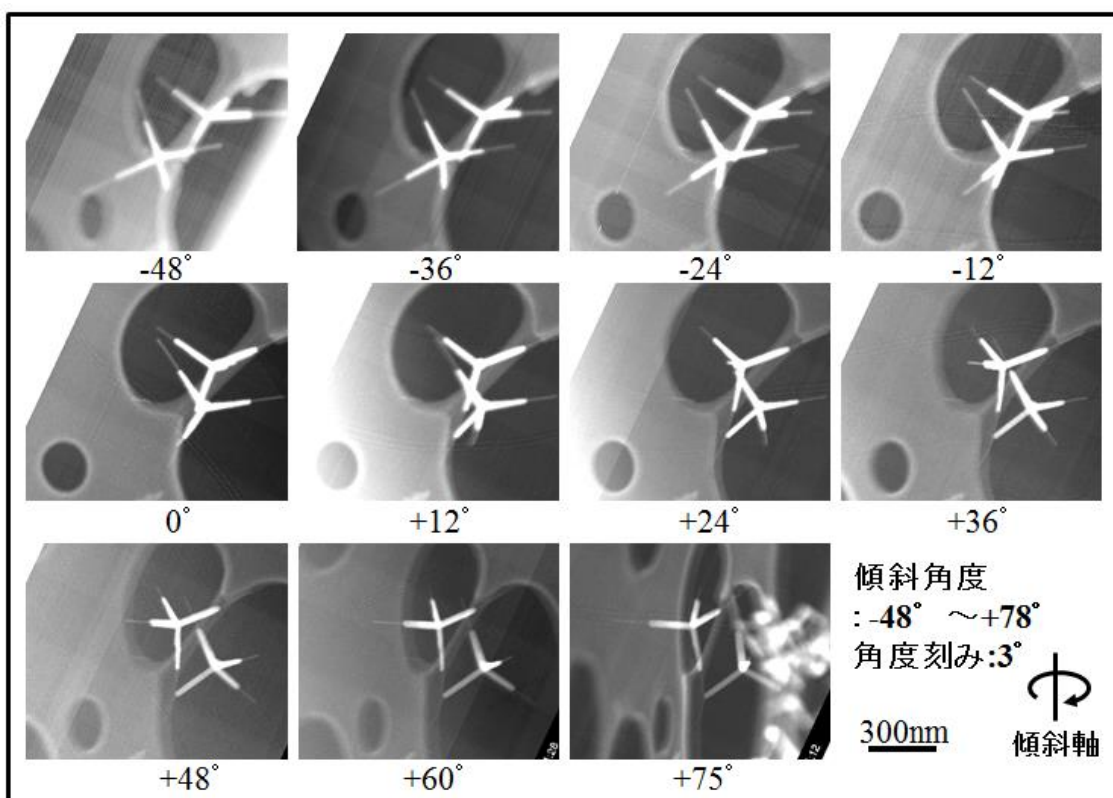


図 3.15 ZnO 粒子の暗視野 STEM 像 (回転シリーズ像の一部)



図 3.16 ZnO テトラポッド型結晶の 3D 再構成結果(1)



図 3.17 ZnO テトラポッド型結晶の 3D 再構成結果(2)

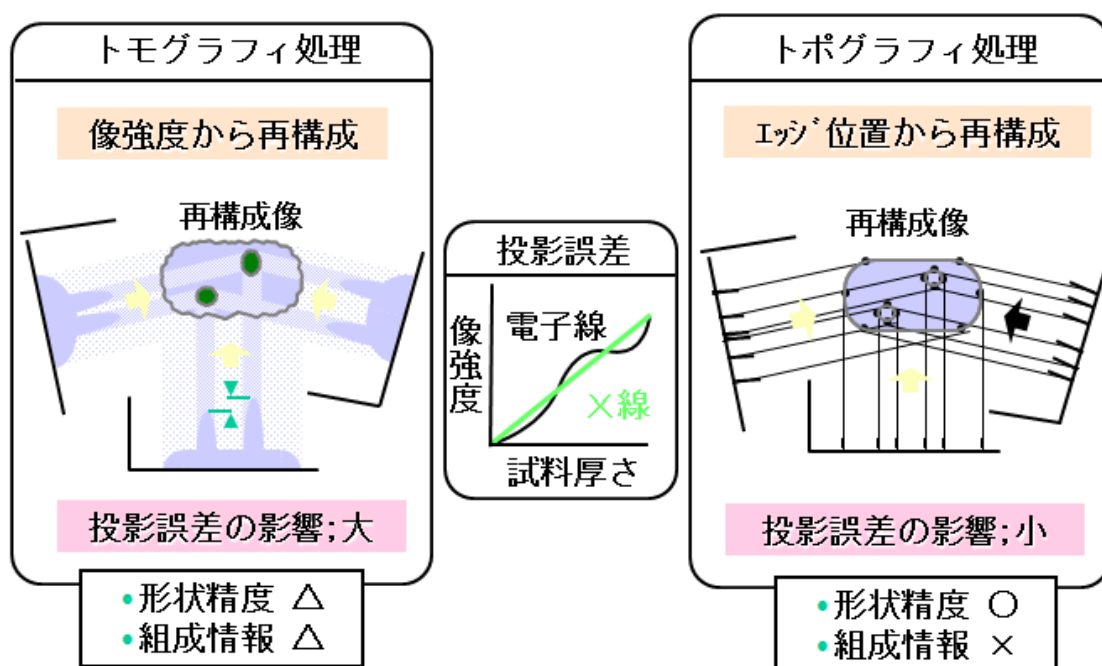


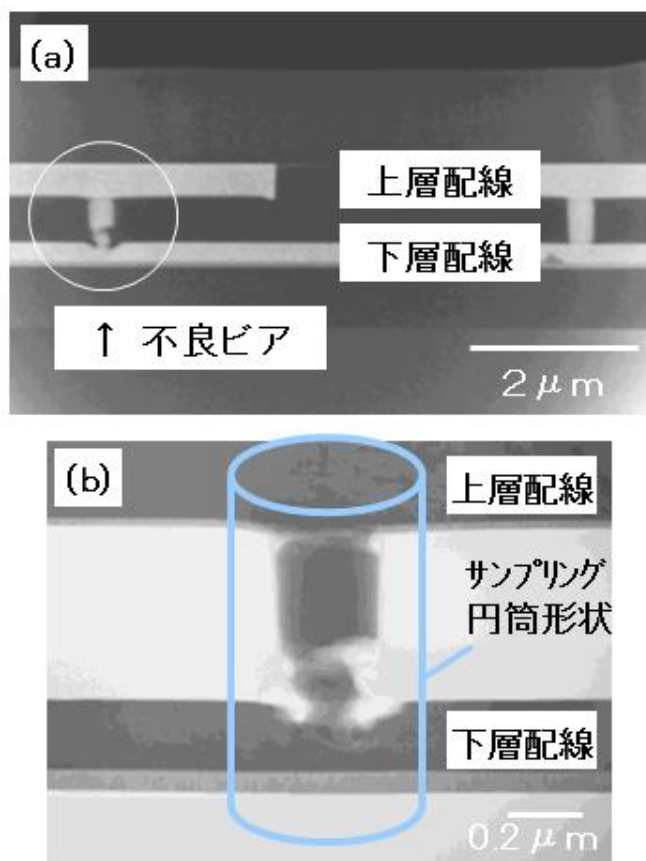
図 3.18 結晶性試料に対応した3次元画像処理法と特徴

3. 3. 2 MOS デバイス試料の3次元評価

半導体デバイス試料への適用として、Cu 配線 TEG(Test Element Group)を観察した。半導体デバイスでは多層配線が形成されており、上層配線と下層配線は通常ビア配線でつながれている。しかしながらビアホールプロセスの不良が起きると、例えば図 3.19(a)のような不良ビアが発生する。この部分を取り出して薄膜化しSTEM観察した結果が図 3.19(b)である。明らかな形状異常であることがわかるが、奥行き構造が積算された2次元像からは、このビア配線が断線しているのか、奥行き方向のどこかで接続しているのかまではわからない。そこで、これをマイクロサンプリングで円筒形

状試料を加工して3次元観察することとした。図 3.20 には摘出したマイクロサンプルを 90° ピッチで4方向から観察した SEM 像を示した。FIB プロセスでの Ga イオン照射のダメージ層の厚さが 30nm 未満であることが確認される。また、図 3.21 は高倍率にした STEM 像、図 3.22 と図 3.23 には STEM-EDX 像を示した。これらの像から、ビア底部が完全にボイドになっていること、この原因としては Cu 原子の流出を防ぐはずの Ti バリア層がボイド近辺で極めて薄くなっており、エレクトロマイグレーションが発生し、Cu 原子が流出してしまったことが明らかになった。

図 3.24 には、DRAMメモリセルの3次元観察結果を示した。基板上に2つのゲートがあり、その上のキャパシタ構造が明瞭に観察できる。本観察では、回転角度範囲 360° を約5° ピッチで 58 枚の暗視野 STEM 像を撮影し、像間の位置合わせを行ってアニメーション処理した。図 3.24 にはそのうちの 0°、20°、90° の3枚を掲載した。DRAM キャパシタ特有の扁平なキャパシタ領域の微細な球状記憶層構造を明瞭に観察することができた。



(a)低倍 BF- STEM 像、(b)不良ビアの拡大 BF- STEM 像
 図 3.19 半導体デバイス Cu ビア配線の STEM 像

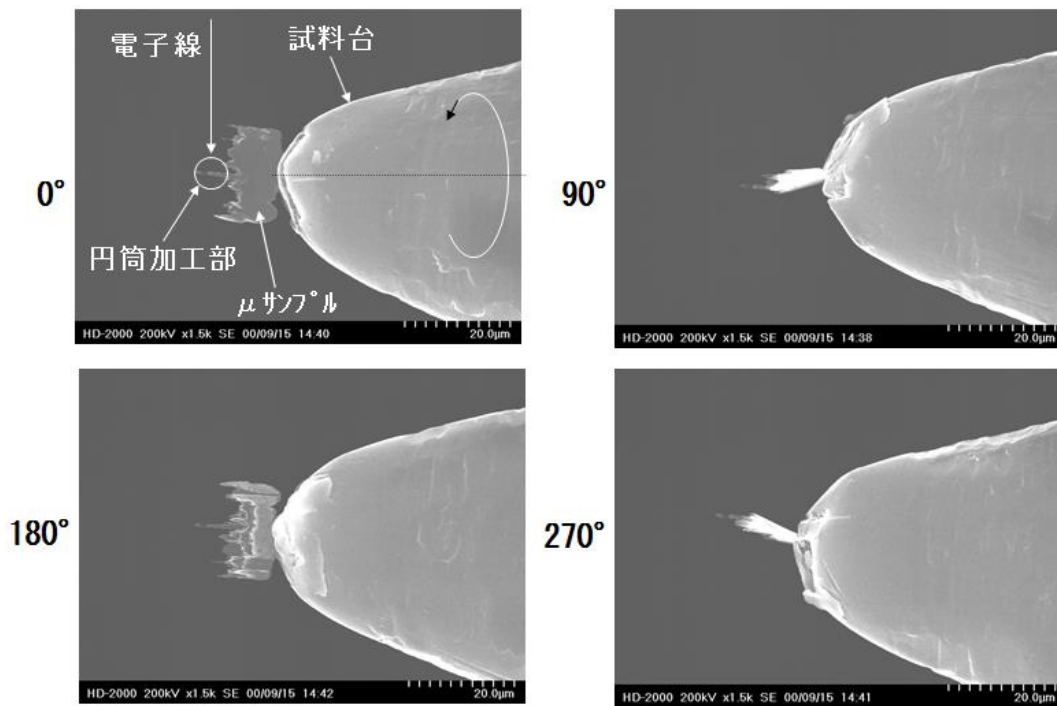


図 3.20 半導体デバイス Cu ビア配線試料の低倍 SEM 像

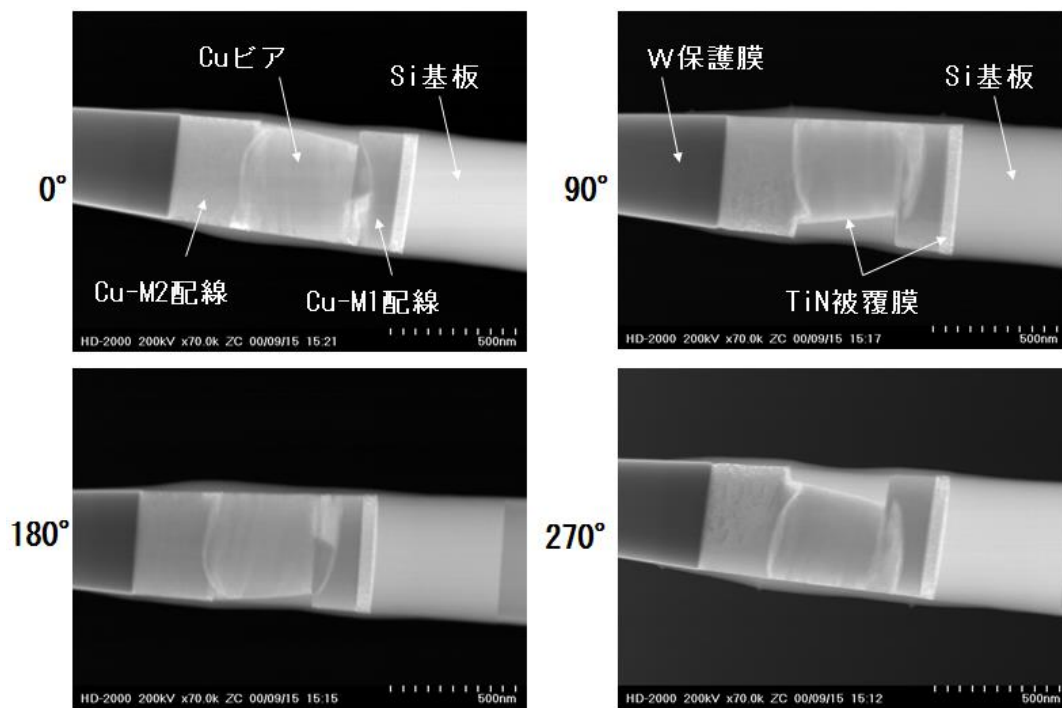


図 3.21 半導体デバイス Cu ビア配線の STEM 像

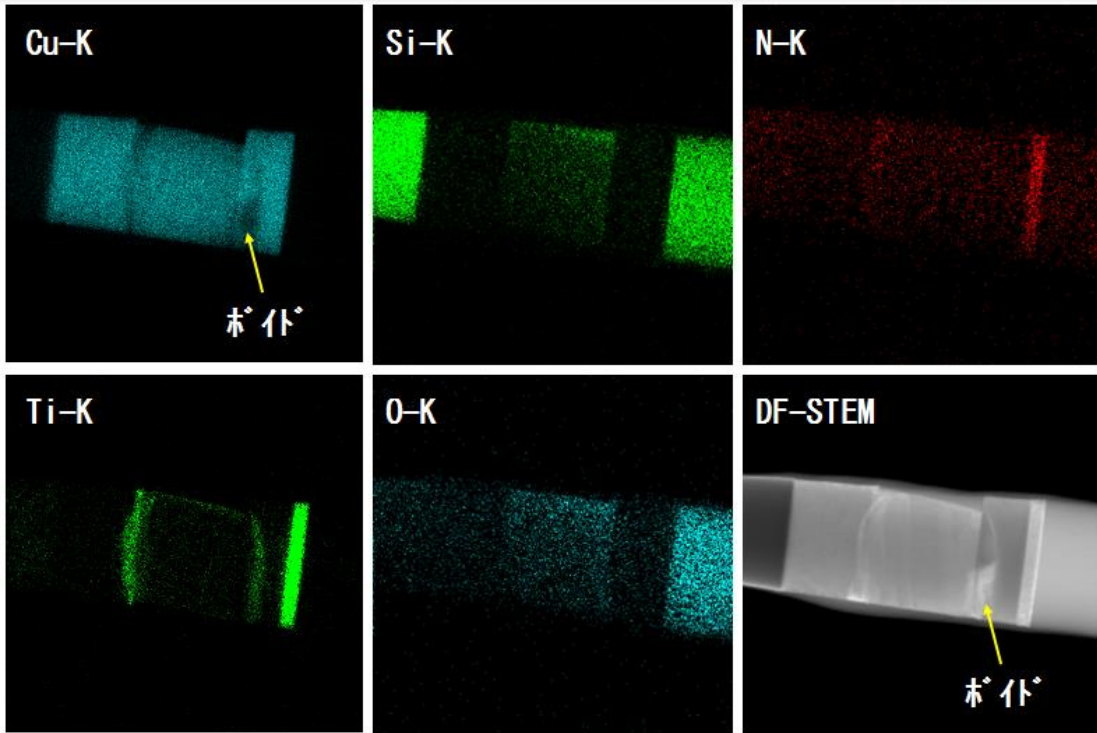


図 3.22 半導体デバイス Cu ビア配線の STEM-EDX 像(0° 方向)

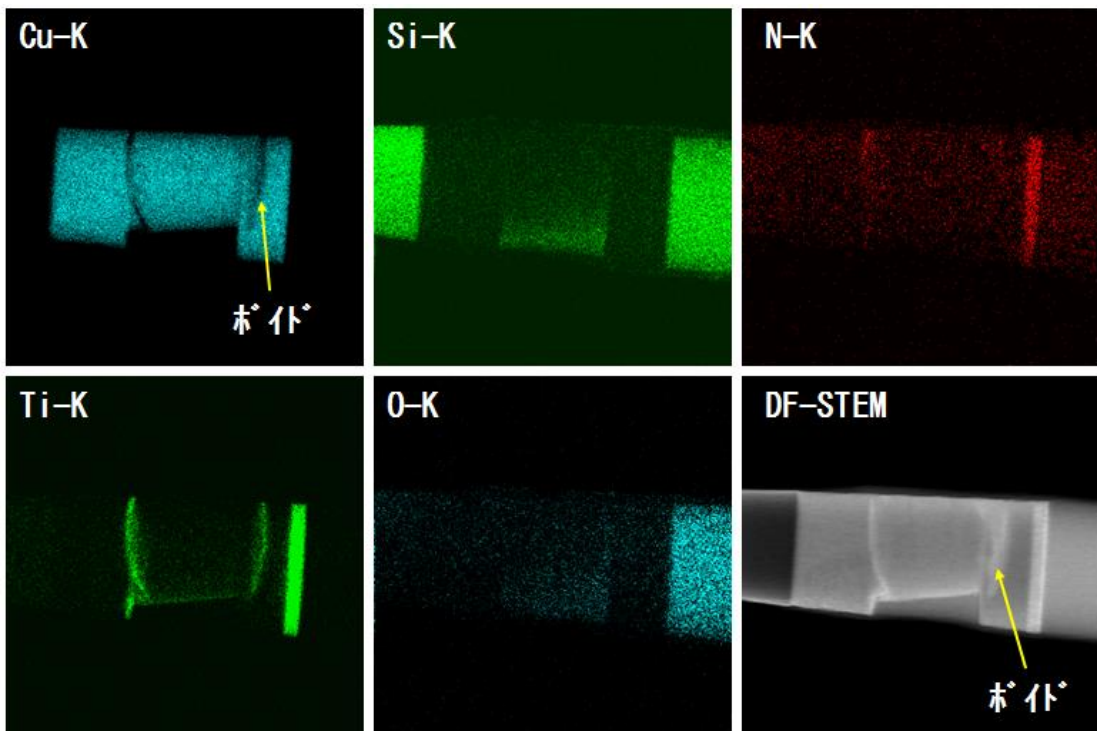
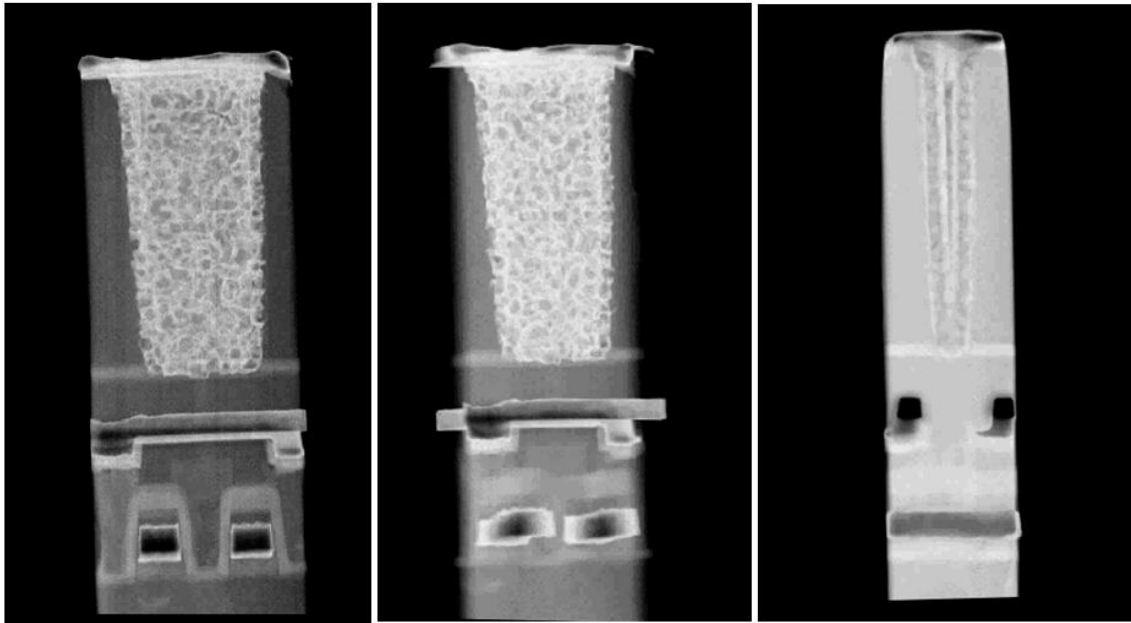


図 3.23 半導体デバイス Cu ビア配線の STEM-EDX 像(90° 方向)



(a) 0° (b) 20° (c) 90°
 図 3.24 メモリセルの多方向観察(数値は試料回転角度)

4. 4. むすび

半導体材料・デバイスの高分解能3次元観察を目的として、まず高精度ユーセントリックステージを開発した。視野ずれ量を抑えるために観察対象を回転中にセットできる2重球面座方式の新しい構造のユーセントリックステージを開発した結果、60° 傾斜で視野ずれ量が $2\mu\text{m}$ となり、当初の目標である $5\mu\text{m}$ 以下に抑えられることを確認した。次に集束イオンビーム加工装置で円筒形状に加工した試料を360° 全方位から観察できる試料ホルダを開発した。これらの装置を用い、ZnO テトラポッド型微粒子、Cu ビア配線不良部、メモリキャパシタ構造を3次元観察し、2次元観察では得られない構造評価を実現した^[3-6,3-7]。

電子顕微鏡による3次元観察はその後大きな発展を遂げた。ずわなち、半導体デバイスの微細化が進み、ゲート幅が45nm 以下となった段階で、デバイスの電気特性がゲート幅の揺らぎ、すなわちエッジラフネスに大きく左右されるようになった。ゲート幅は測長SEMのようなインライン検査装置で常時モニタしているが、主にゲート上面の幅をモニタしており、電気特性を左右する基板近傍のエッジラフネスは微細3次元構造観察となり困難であった。そこで本法を適用することで、3次元ゲートエッジラフネス解析が実現されるに至った^[3-8,3-9,3-10]。さらなる展開としては、ベクトル量物理パラメータの3次元評価手法の研究があげられる。すなわち、磁石やハードディスク用ヘッド、トポロジカル材料であるスキルミオンなどの解析においては、磁力線の3次元分布の評価が必要であるが、磁場はベクトル量であり、ある座標点において空間的な3成分の強度分布を持つ。これは形状

や組成の場合のように、ある座標点において1次元の強度分布を持つのは異なり、観察、解析とも一層難しい評価課題であった。これについても現在3次元化の応用が実現に至っている^[3-11]。それぞれの文献を参照されたい。

本研究の多くの部分は、1997年9月より5年計画で実施された科学技術庁(現・文部科学省)の科学技術振興調整費知的基盤推進制度の委託研究「3次元電子顕微鏡の開発」の支援で実施されたものである。

第4章 分析電子顕微鏡によるドーパントプロファイル計測技術^[4-18]

4.1. まえがき

半導体デバイスはSi基板上にナノメートルオーダーの微細構造を3次的に構築して作製されるが、構造がデバイス特性に影響を及ぼす際、その要因は図4.1に示したように極めて多岐に渡る。このうち、ゲートとプラグに挟まれたソースドレイン領域に微量イオン注入で形成されるドーパント領域は、デバイスの電気特性に直接影響を及ぼすことから、ドーパントプロファイルの測定は最重要評価である。MOSTランジスタにおいて、n型領域は一般にヒ素(以下、As)のイオン注入により形成され、p型領域は一般にホウ素(以下、B)のイオン注入により形成される。デバイスの微細化に伴いゲート長が短くなっていくと、いわゆる短チャネル効果のリスクが増大し、ソースドレイン間の暗電流が無視できなくなる。この結果、重大な電氣的な欠陥の発生要因となり得る。従来こうした電気特性についてはプロセスシミュレータ、例えば Technology CAD (TCAD)^[4-1]により評価されてきたが、シミュレーション技術は一般に理想的な条件の下、すなわち既知の試料条件と単純な構造において有効な議論が出来ていた。微量添加物の組成分布、すなわちドーパントプロファイルの実測は、半導体デバイス開発におけるもっとも重要な評価課題のひとつであった。

添加元素の濃度は、0.0001 at.% (5×10^{16} 原子/cm³)から1 at.% (5×10^{20} 原子/cm³)程度に分布している。ドーパント分析のために、様々な方法が利用されてきた。これらの方法は2タイプに分類できる。すなわち、電位の計測と組成分析である。電位計測においては、主に、プローブ顕微鏡 (SPM)^[4-2, ..., 4-6]と電子線ホログラフィ^[4-7, 4-8]による実績がある。電位計測においては、活性化したドーパント原子が形成する試料の内部ポテンシャルをサブ nm の空間分解能で計測でき、特にゲート周辺の電流分布を設計する際に有用な情報を与えてきた。この方法はp型にもn型にも適用できるというメリットがあった。一方の元素分布の直接的な計測の実現も強く求められてきた。なぜならば、イオン注入プロセスの条件に直接フィードバック出来る上、組成分布の計測は試料がヘテロ構造である場合等、多結晶構造であっても有益な情報が得やすいためである。これらは試料の構造に均一性が必要な電氣的な計測においては難しい評価課題である。

組成分析の手法としては、三次元アトムプローブ法(3DAP: Three-Dimensional Atom Probe)が強力なツールとして有用である^[4-9, 4-10]。この手法では、針形状に加工された試料の電界蒸発により、原子レベルの3次元組成分析が可能である。但し、分析可能なエリアは数10nm角程度と非常に狭い上、結晶構造などの情報を得ることは難しく、電界蒸発のしやすい材料とし難い材料が混在している場合は形状アーティファクトが発生するなど、手法としては発展途上にあり、電子顕微鏡とは相補的な分析手法と言える。走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) に搭載されたエネルギー分散型X線分光法 (EDX: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)、波長分散型X線分光法 (WDX: Wavelength-Dispersive X-ray spectroscopy)、電子線エネルギー損失分光法 (EELS: Electron-Energy-Loss Spectroscopy)、すなわちこれを総称した分析電子顕微鏡法 (AEM: Analytical Electron Microscopy) は、電子線がサブナノメートルに集

束できることから高い空間分解能の組成分布計測を行うことのできる技術である。特にSTEM像からは回折効果に起因する結晶構造情報を提供できることから、組成と構造情報をクロスチェックできる点に特長がある。

図 4.2 にはドーパントプロファイル濃度を原子濃度(%)、単位体積当たりの原子数(個/cm³)で併記した。また、典型的な電子ビーム形状として、収束系 0.5nm、試料厚さ 50nm の場合の電子線が透過する領域内の対象原子数(個)を記載した。これから明らかなように、 5×10^{19} 個/cm³ というドーパントとしては高濃度な領域でさえ、電子線プローブにとってはわずか3個の原子を検出しているに過ぎない。一方、2次元元素分布の分析感度の点では、従来概ね1at%程度が限界であったことから、ドーパント領域の評価には感度が1桁程度不足であった^[4-11]。

この課題に対し、STEMをベースにした高感度分析電子顕微鏡を開発する。初めにEDXの高感度化により、まず n 型ドーパントである As の元素マップを0.2at%の感度で実現し^[4-12]、トランジスタ構造試料の解析に適用、電気特性との相関がドーパント分布形状に起因することをいくつかの例で示す。次に、p 型ドーパントである B を可視化するために、WDXの高感度化を図る。WDX法は高エネルギー分解能を有し、リチウムやボロンなどの軽元素の分析が可能であることが広く知られていたが^[4-13]、感度の点ではEDXと同様にドーパントレベルの評価には適用できなかった。近年、マルチキャピラリレンズ^[4-14]によりX線を集光できる技術が進歩し、分析システムとしての高感度化に可能性が開けてきた。従来のWDXと、マルチキャピラリを用いた場合のWDXのX線光学系を図 4.3 に示す。試料、回折格子と検出器はお互いにX線がブラッグ回折の条件を満たす位置に配置される必要があり、検出したいX線のエネルギー毎にこれら全体の配置がいわゆるローランド円上に移動していく。従来の WDX の立体角は、ローランド円の半径が数 10cm と長くせざるを得なかったことから、EDX の立体角よりはるかに小さなものしか得られなかったが、マルチキャピラリレンズを用いることで焦点距離を 30mm 以下にでき、立体角を大幅に増大できることが期待される。そこで本研究ではSTEM-WDX の構成要素を改良し、0.2at% (1×10^{20} 原子/cm³) の感度でBのイオン注入領域の可視化を図る。以下にそれぞれの詳細を述べる。

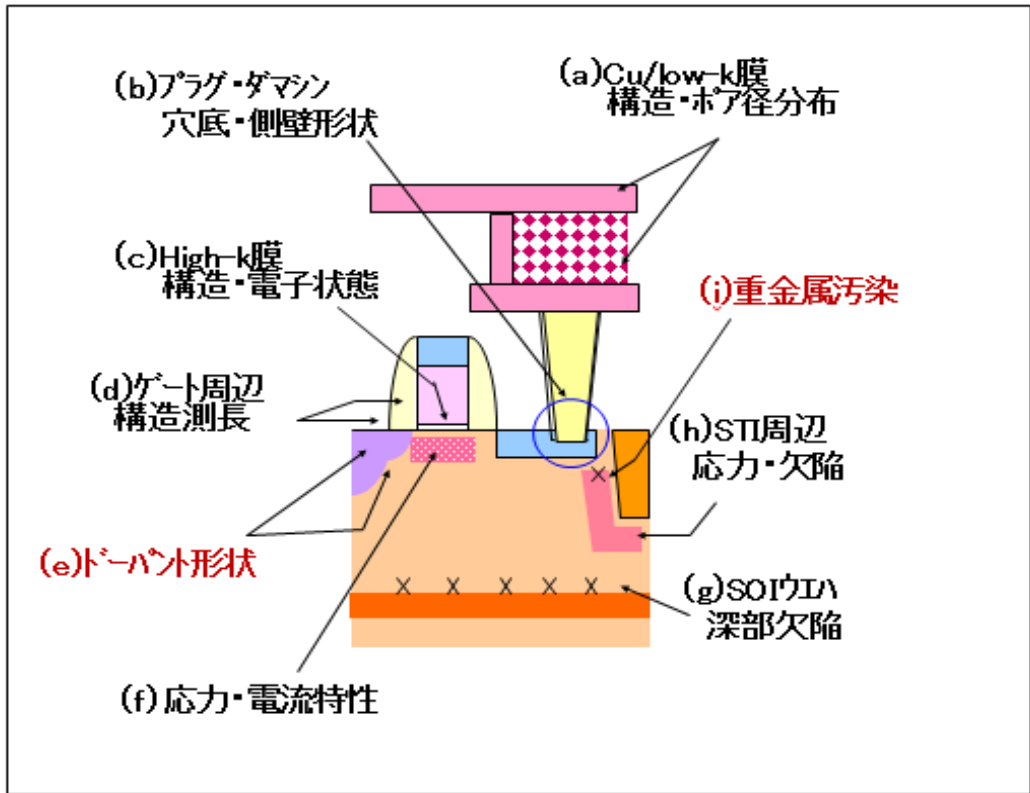


図 4.1 半導体デバイスの評価課題

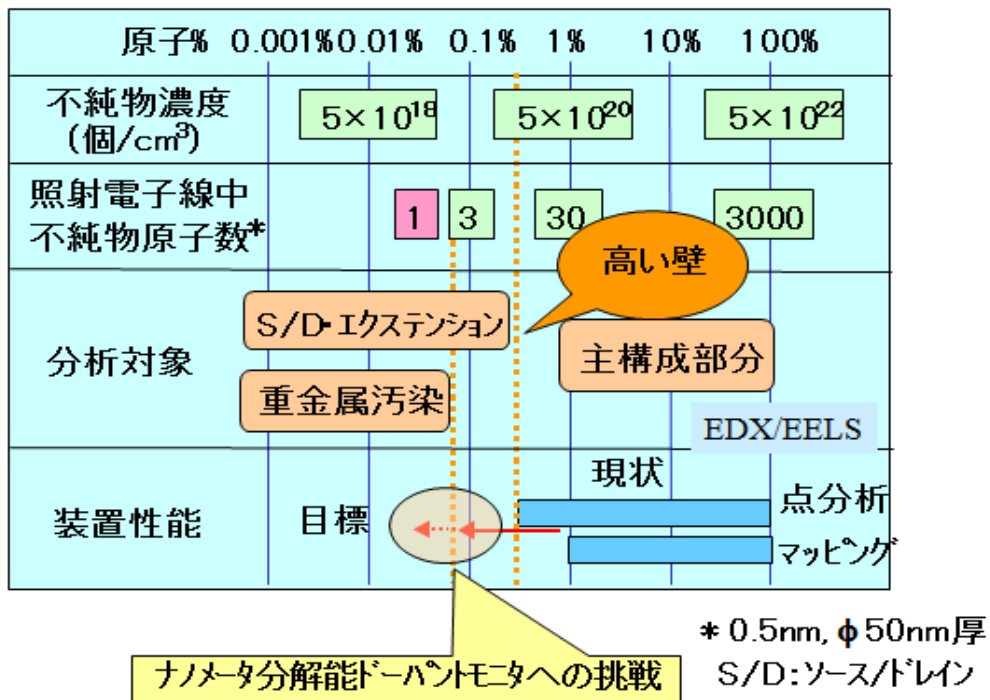


図 4.2 ドーパントプロファイル目標感度

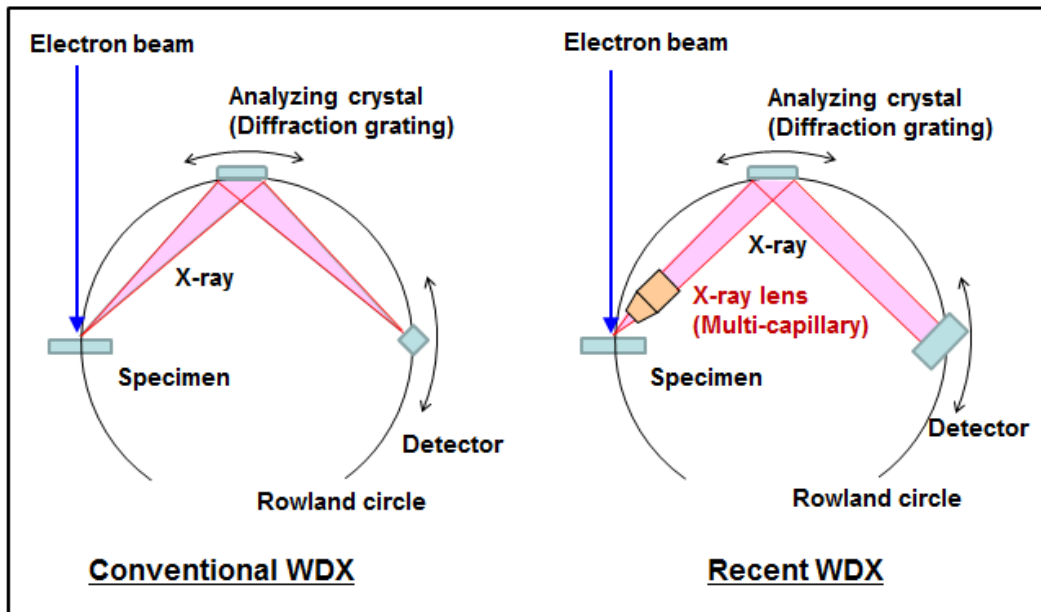


図4.3 WDXシステムにおけるX線光学系の比較

4. 2. 高感度分析電子顕微鏡の装置原理

4. 2. 1 装置本体とドリフト補正機能

開発した分析電子顕微鏡の装置構成概要を図 4.4 に示す。低濃度イオン注入領域の組成マッピング取得のためには従来の装置ではX線の統計が十分ではなかったが、この課題に対しては、電子線ビーム強度の増加と長時間測定による像強度の増加が効果的と考えられた。特に近年利用が可能となってきた収差補正機能付きのSTEMにおいては、電子線の集束径を維持したまま10倍強度の強いビームが利用可能となってきた。また、試料ホルダ周辺の熱的不均一性に起因する試料ドリフトが通常は0.2nm/min.程度あり、最大マッピング時間を20分程度に制限していた。STEMでは、透過電子線像とX線像が同時に形成できる利点がある。そこで、はじめに保存したSTEM像を基準とし、リアルタイムで測定されるSTEM像とのずれを画像処理で検知してずれ量を測定し、このずれ量に相当した電子線照射領域の補正を、電子線照射領域を制御する電子線偏向系にフィードバックすることで、試料は熱ドリフトしていても常に電子線は同一領域を照射することができるようになり、みかけ上、ドリフト補正がかかった状態で、EDXにおいてもWDXにおいても長時間のX線マッピング取得が可能となる。

開発した分析電子顕微鏡の外観写真を図 4.5(a)に示す。このシステムにおいて、加速電圧200kVでCs補正器を搭載した冷陰極型電子源を搭載したSTEM(日立ハイテクノロジー、HD-2700)をベース装置として用いた。実験に置いて用いた典型的なビーム電流とビームサイズは、それぞれ1,000nAおよび0.5nmであった。分析装置には、EDX(機器名:Vantage、Noran社(現

在の Thermo Fisher Scientific 社製)とWDX(機器名:TEXS, EDAX 社(現在の AMETEK 社)製)を用いた。X線の取り出し角(水平面に対するX線の検出方向)はEDXとWDXでそれぞれ 30° および 0° であった。尚、WDX検出器においては、対物レンズ周辺のスペースの関係から、水平方向への検出器の取り付けしかなかった。

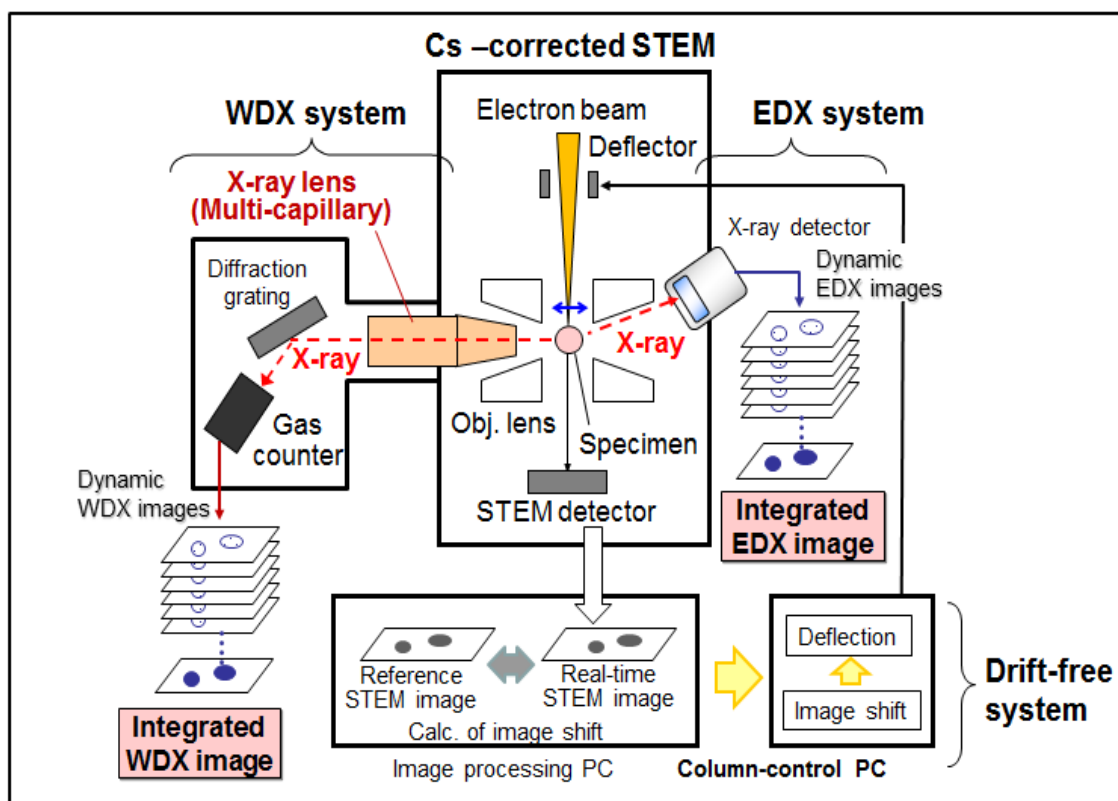


図 4.4 開発した分析電子顕微鏡の装置構成概略図

図 4.5(b)にはWDX検出器周辺の拡大写真を示す。商用装置では、WDX検出器は電子顕微鏡本体に直接接続され、本体の排気システムにより検出器内の真空が排気される仕組みであったが、本試作においては長時間データ収集が必要条件であったことから真空排気系を強化した。すなわち、WDXと電子顕微鏡本体をつなぐチャンバを 95mm 系の太い配管としたうえで、この配管を直接 300L のターボ分子ポンプで強力に排気する方式とした。さらに、排気コンダクタンスを低下させた上で脱ガスなどの影響があった回路や配線系を外置きの回路ボックスにできるだけ集約し、図 4.5(c)に示されるように、真空領域であるWDX検出器内の構成を単純化した。排気系改善の効果を表1に済めす。従来WDXでは電子顕微鏡本体より真空度が1桁悪く、この影響で電子線照射時の試料へのハイドロカーボン系のコンタミ付着が多く、ドリフト補正も1時間程度しか動作しなかったが、改善の結果、真空度はほぼSTEM本体と同様となり、WDXを用いた評価実験では、表 4.1 に

まとめたように、26 時間の長時間測定が可能となった。すなわち、ドリフト補正との併用により、従来の 15 分から約 100 倍長い 26 時間にデータ収集時間を延ばすことができるようになった。

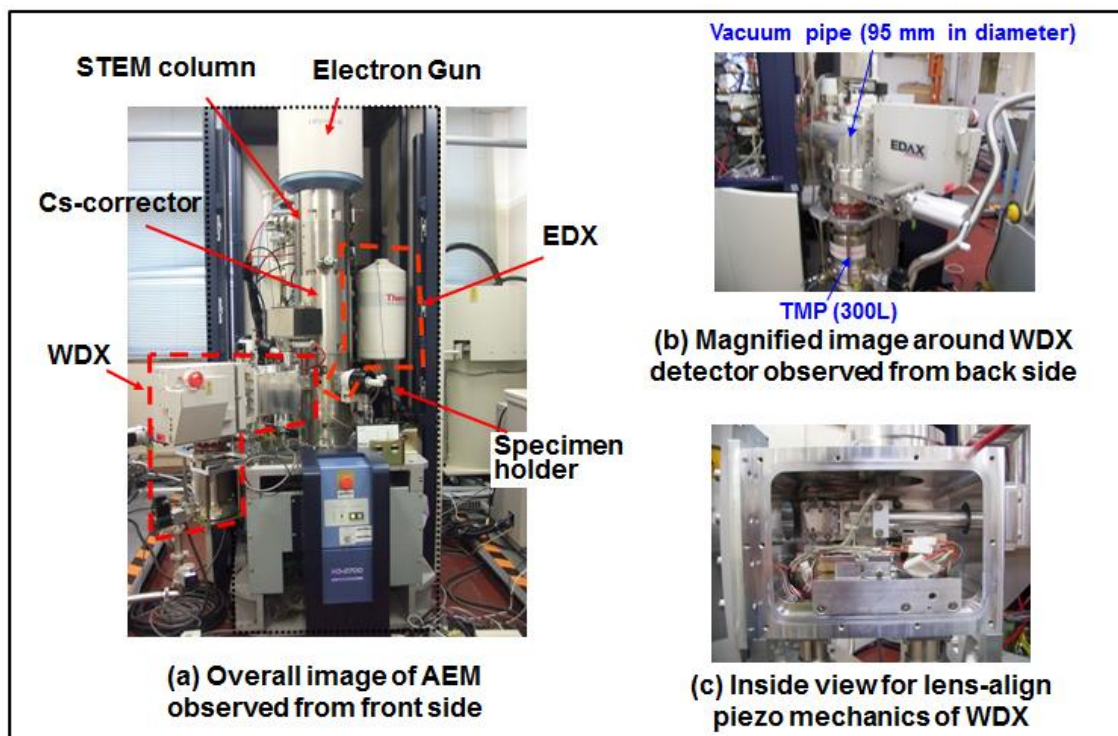


図4.5 分析電子顕微鏡の外観写真

表4.1 真空度と連続動作可能時間

	Vacuum (Pa)		Continuous operation time
	Column	WDX	
STEM	$\approx 5 \times 10^{-5}$	-	> 48 hr
Conv. STEM-WDX	4.5×10^{-4}	5.6×10^{-4}	1 hr
Improved STEM-WDX	4.6×10^{-5}	2.8×10^{-5}	26 hr

次に、試作したドリフト補正機構の詳細を述べる^[4-12]。特に電子顕微鏡特有のコントラストの画像で有効な位置ずれ量計測を実現するために「位相限定相関法」^[4-15]を応用した。ドリフト補正機能には従来幾つかの方式が発表されているが、いずれも位置ずれ量解析には相互相関法が用いられてきた。画像処理法の原理と両方法の違いを図 4.6 に示す。両方法とも参照画像(図中では

S1(n,m)と入力画像(図中では S2(n,m))の双方をフーリエ変換する点で共通する。位相限定相関法では、位相項どうしをコンボリューションした後逆フーリエ変換する。こうして得られたスペクトル像 P(n,m)では、像中心から位置ずれ量分ずれた位置(x,y)に δ 関数的なピークが発生する。位相限定相関法では、 δ 関数状ピークの中心をサブピクセル精度で算出できており、補正精度が優れている。 δ 関数状ピークの高さは相関度が高いほど高くなる。すなわち相関値は、画像処理の対象となる2枚の像が完全に一致するときに 100、完全に不一致なときに0となる。従って、このピーク位置を自動検知することにより2画像間の位置ずれ量を計測できる。また、ピーク高さからドリフト補正計算の精度をモニタでき、ピーク高さが一定値以下になる前に電子線照射を自動停止するなどの工夫がなされている。

一方相互相関法ではフーリエ変換像の位相項と振幅項の両者を用いる為、像中のオブジェクトの位置ずれだけでなく、濃淡の一致を含めた相関に関する情報を含むスペクトル画像 C(n,m)が得られる。ドリフト補正の場合、オブジェクトのずれのみに着目した位相限定相関法が優位である場合が多い。例えば図 4.7 に示した像の場合、電子顕微鏡像に固定のシェーディングパターン(像の明るさむら)が重畳しており、これは時間とともに位置が変化しないことから、スペクトル像 P(n,m)には位置ずれに対応した真のピークより高い原点ピークが現れてしまい、あたかもドリフトゼロと誤認識される原因となっている。

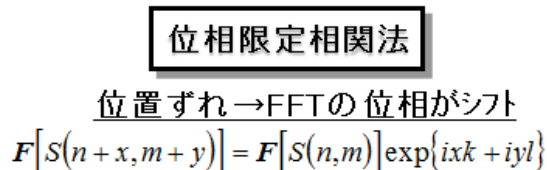
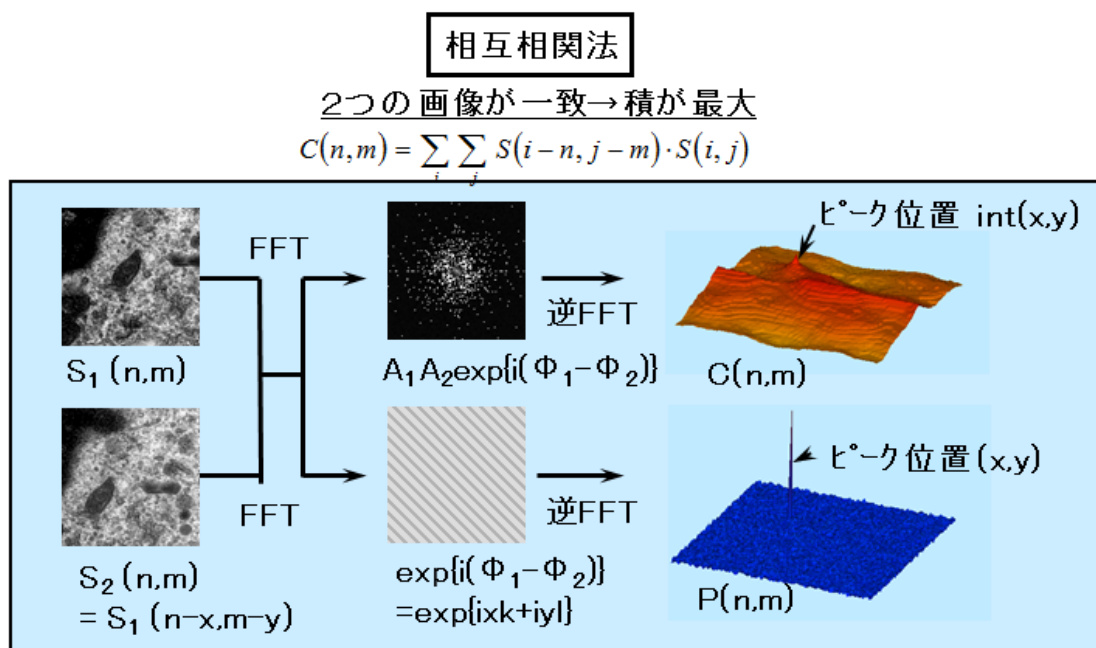


図 4.6 相互相関法と位相限定相関法

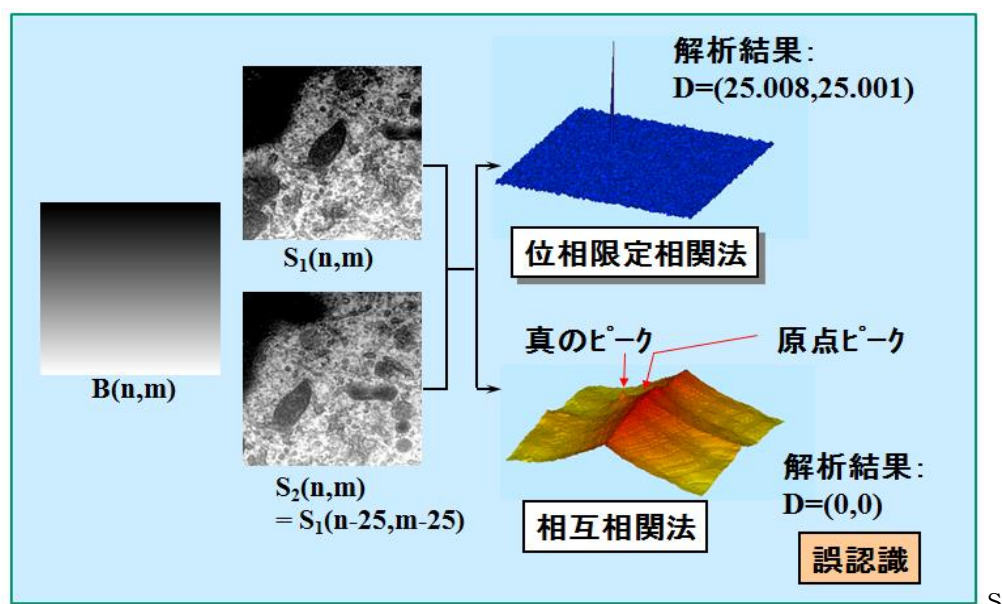


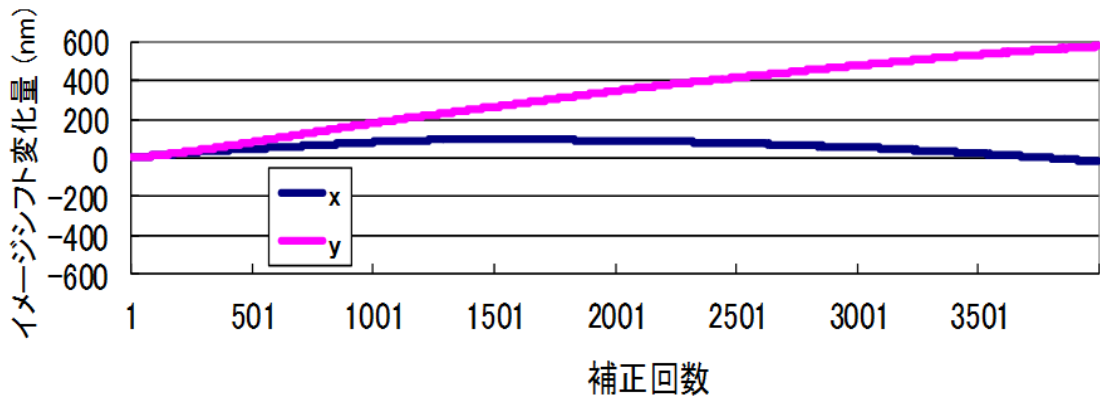
図 4.7 位置ずれ解析におけるバックグラウンドの影響評価

画像処理速度との関係から、扱う像サイズは 256 x 256 画素、スキャンスピードは $40 \mu \text{ sec/画素}$ とした。即ち、STEM像、EDX像は約 1Hz で同時に出力される。図 4.4 に示したように、初めに基準像としてSTEM像を1フレーム制御PCに記憶する。この後、逐次STEM像をメモリに取り込み、最初の基準像とのずれ量(画素)を算出する。ここで検出されたずれ量(画素)に対応して電子線のスキャン領域を追跡させる。すなわち偏向コイルによるイメージシフトを行うことで、常に同一視野に電子線を照射できる。ここでのずれ量算出には、上記の位相限定法による画像処理がASIC化された装置を用いることで、高速かつ高精度な位置ずれ解析を可能とした。本システムでは、画像入力、計算からイメージシフト制御までのフィードバックループが1秒以下で行われる(実際にはドリフトスピードとの関係から頻りにフィードバックを行う必要がなく、ループ周期は5秒に設定した)。また、画像処理に位相限定法を用いることで、電子顕微鏡像のような低コントラスト像でも1画素以下の位置ずれ解析精度が実現できた^[4-12]。また、イメージシフトは12ビット階調のデジタル制御であり、制御精度を 0.4 nm/digit. と設定することにより、ストローク± 800nm 内のドリフト補正を可能とした。

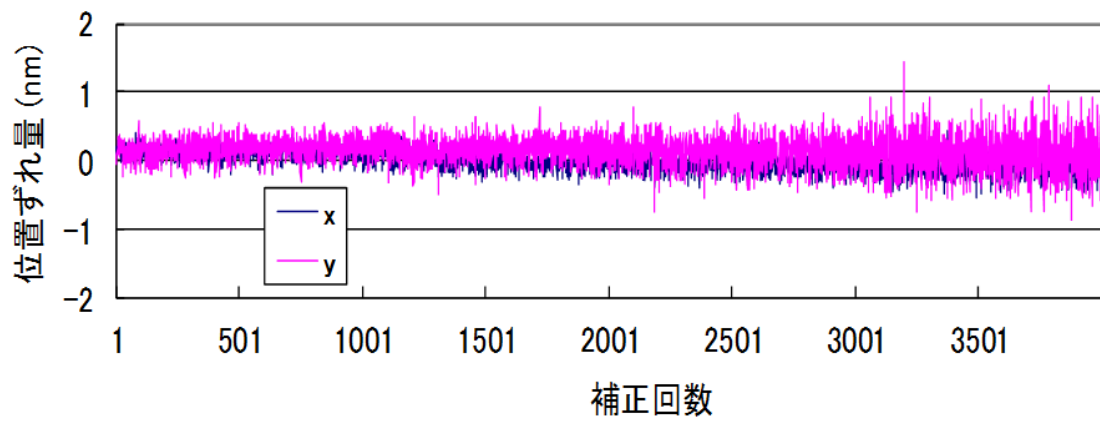
画像処理に用いた位相限定法の動作例として、図 4.8(a)に測定開始からの位置ずれ量、図 4.8(b)に各補正フィードバック時の位置ずれ量(=補正量)、図 4.8(c)に画像相関計算時の相関値Pの同時モニタ結果を示した。位相限定法は、画像間の位置ずれ量をサブピクセルの精度で検出できる特長を有しており^[4-12,4-15]、図 4.8(b)からも、補正後の位置ずれ量が 1nm 以下に収まっていること確認できる。ドリフト補正を阻害する要因は、(1)長時間測定によるコンタミの付着や焦点ずれに伴う入力像質の劣化、(2)電子銃のエミッション電流低下にともなう入力像強度の低下が挙げられる。今回開発したシステムにおいては、絶えず相関値と像強度をモニタし、像強度を一定に保つよ

うに出力信号の増倍率とオフセット電圧を自動調整する機能を設けた。また相関値Pがゼロになってフィードバックループが機能しなくなった時点で測定を自動停止する機能を設けた。この機能がないと、何らかの事情でドリフト補正のフィードバックループが停止した場合は試料ドリフトが始まってしまい、微小に位置ずれした複数枚の分析像が重畳されていくことで、最終的に得られる組成マップの空間分解能が著しく低下してしまう。このため、本機能は高い成功率で長時間組成マップを取得できる点で実用上極めて有用な機能である。尚、現在のドリフト補正時間の限界は、原因(1)で律せられている。位相限定法は、従来のパターンマッチングで多用されている相互相関法に比べ、低 S/N 像にも適用でき、解析精度も1画素以下であることから、原因(1)で像質が低下しつつも、従来の相互相関法より数倍の時間、像積算が可能になっている^[4-12]。図 4.8 では1回の補正が5秒間隔であることから、グラフ右端の4000回補正は20,000秒、すなわち6時間弱のモニタ結果が示されている。近年の収束イオンビーム(FIB:Focused Ion beam)によるドライな手法で作製された試料では、脱ガスが少なく、また変形に伴う焦点ずれなども低下していること、鏡体自体の真空度も上に述べた対策などで向上して像ボケも改善していることなどから、100 時間程度の長時間測定が十分に可能となっている。

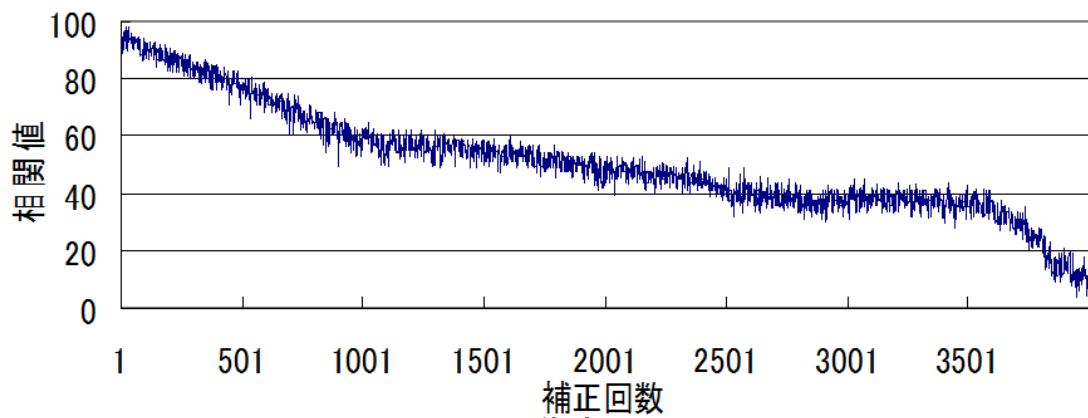
次にドリフト補正機能を用いた組成マッピングの改善効果について述べる。図 4.9 には、典型的 n型MOSトランジスタのゲート周辺のSTEM像と組成マッピング像(元素:Si,N,As,O)を示す。ドリフト補正を用いない従来観察法による像であり、観察時間(像積算時間)は20分である。Si や O の組成像から明らかなように、ドリフトにより像の流れや分解能低下が発生している。この結果、厚さ2nm のゲート酸化膜は全くイメージングされていない。また、積算時間が短く、SNが不十分なため、1%未満の As イオン注入領域も全く認められない。一方、図 4.10 は図 4.9 と同一の試料を、開発したドリフト補正を機能させながら8時間観察した結果である。図 4.9(a)に示したデバイス微細構造と良く対応したマッピング像が得られている。CoSi/poly-Si/Si 界面のシリコン酸化膜が明瞭に観察されるほか、ドーパント As が、Si 基板および poly-Si 電極上部にある CoSi 層の上下界面で高濃度に偏析し、ここから基板に拡散している様子が観察される。また厚さ2nm のゲート酸化が明瞭に観察できており、試料ドリフト量が2nm 程度以下に抑えられていることが確認できた。



(a)ドリフトの軌跡測定



(b)ドリフト補正精度の評価



(c)画像劣化の評価

図 4.8 ドリフト補正性能中の動作モニタ結果

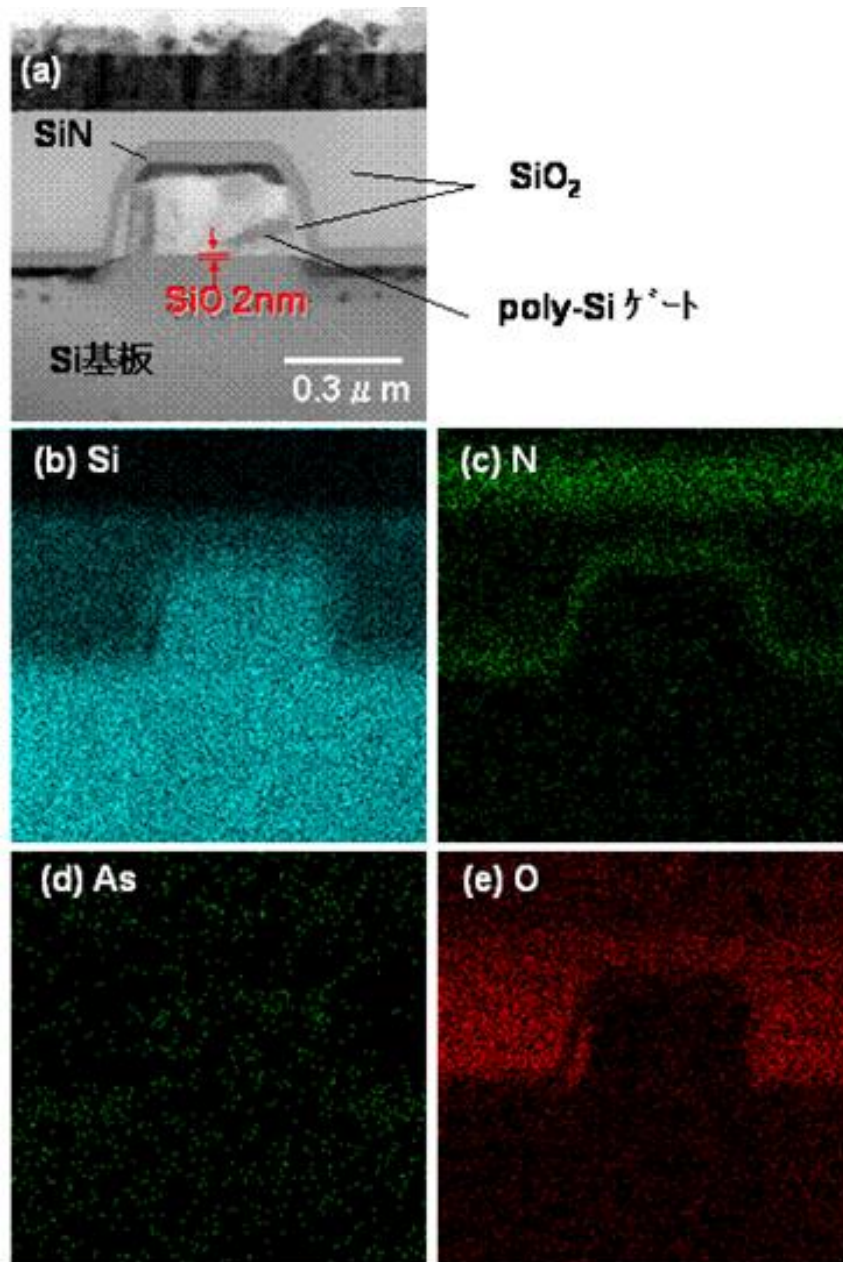


図 4.9 ドリフト補正なしの EDX マッピング結果
 (試料:0.18 μmノードn型MOSTランジスタ、積算時間:20 分)

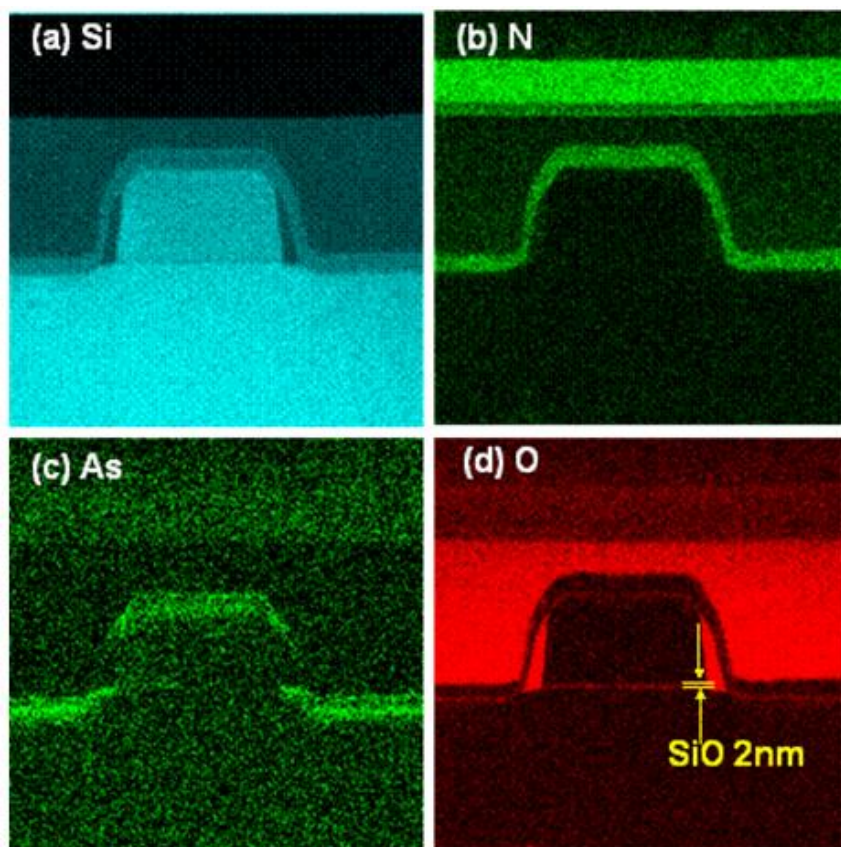


図 4.10 ドリフト補正ありの EDX マッピング結果
(試料:0.18 μm ノードn型MOSトランジスタ、積算時間:8時間)

4. 2. 2 回折格子

次に、WDX装置の高感度化を検討した。初めにX線を分光する回折格子を評価した。市販されているWDX製品においては、広いエネルギー範囲で検出感度の高い MoB_4C 結晶が回折格子として採用されていた。一方、私達の評価においては、Bの高感度測定に目標をフォーカスすることとし、185eV のエネルギーのX線を最大効率で回折させる条件で回折格子の材料を見直した。この結果、 LaMoB_4C 結晶が候補として見出されたことから、装置に設置し、X線の検出率を測定した。実験においては、回折格子以外の条件を同一とし、マルチキャピラリレンズの焦点距離は 30mm、試料にはBNの薄膜試料を用いた。電子線の加速電圧と電流はそれぞれ 200kV、500pA であり、WX検出器の dwell time は 1sec/eV とした。図 4.11 に示された結果から明らかなように、X線の検出効率は 185eV において 25cps/nA から 40cps/nA と約 1.6 倍向上することがわかった。

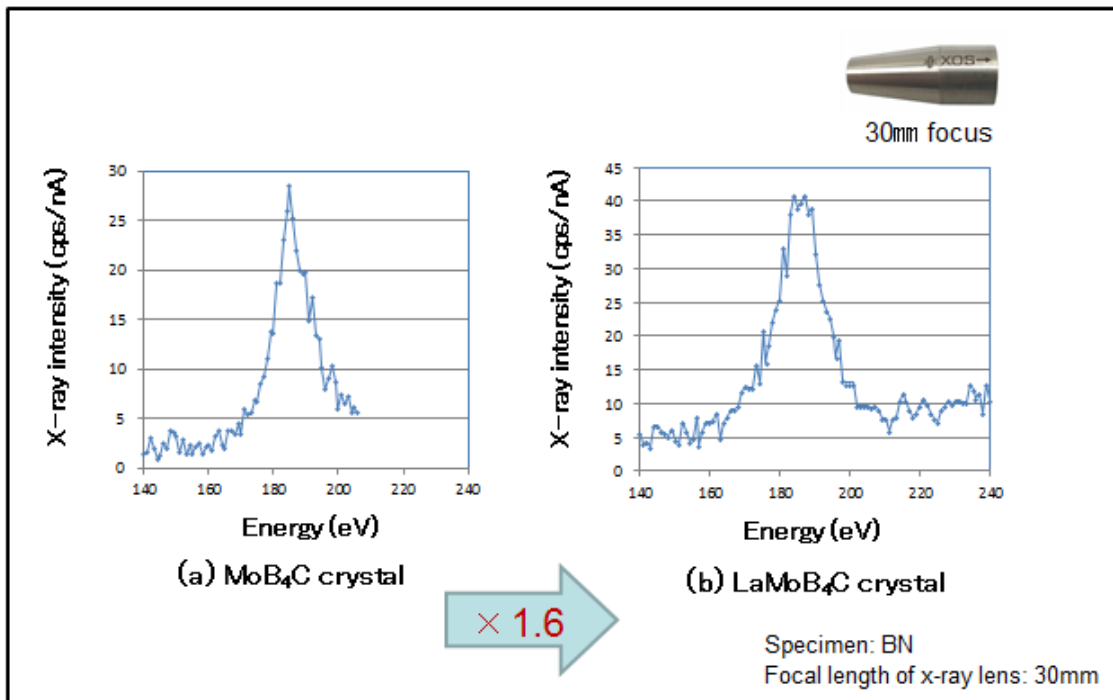


図4.11 回折格子の反射率

4. 2. 3 B検出のためのマルチキャピラリレンズ

次に試料から発生したX線を集光するマルチキャピラリレンズを改良した。マルチキャピラリレンズは、WDX検出器においては、立体角を増大させるために広く使用されてきている。より大きい立体角のためにはより短い焦点距離が期待される。マルチキャピラリは多くの中空のキャピラリを束ねたものであり、それぞれ単一のキャピラリ内でX線は全反射を繰り返しながら伝搬していく。レンズ作用を持たせるために、マルチキャピラリレンズでは、入射面より出射面の径を大きくし、その間の形状は、X線が全反射を効率的に繰り返しながら方向を変える形状に設計されている。しかしながら後に議論されるように、実際にはガラス細工で可能な形状制御に限界があり、短焦点のマルチキャピラリの製作は極めて困難であった。また市販のWDX検出器では、広い範囲の元素種に対して検出を可能とするため、多くのエネルギーのX線の全反射条件を満たしやすい長焦点レンズに優位性があることから、30mm 焦点のマルチキャピラリが使用されてきた。本研究はB検出の最大効率化を目的としていることから、これに特化した形状のマルチキャピラリレンズを設計、試作することとした。10mm および 5mm の焦点距離の2タイプのプロトタイプマルチキャピラリレンズは米国のX-ray Optical Systems, Inc.^[4-14]に試作を依頼した。

短焦点のマルチキャピラリレンズを用いた場合のX線の検出効率の評価結果を図 4.12 に示す。ここでは、回折格子としてLaMoB₄Cを用いた。その他の試料や実験条件は4. 2. 2に記載した通りである。実験の結果、焦点を30mmから10mmにすることで検出効率は6.2倍化、10mmを5mmにすることで3.2倍化することがわかった。すなわち、マルチキャピラリの短焦点化により、従来装置に比べX線の検出効率を約20倍向上することができた。

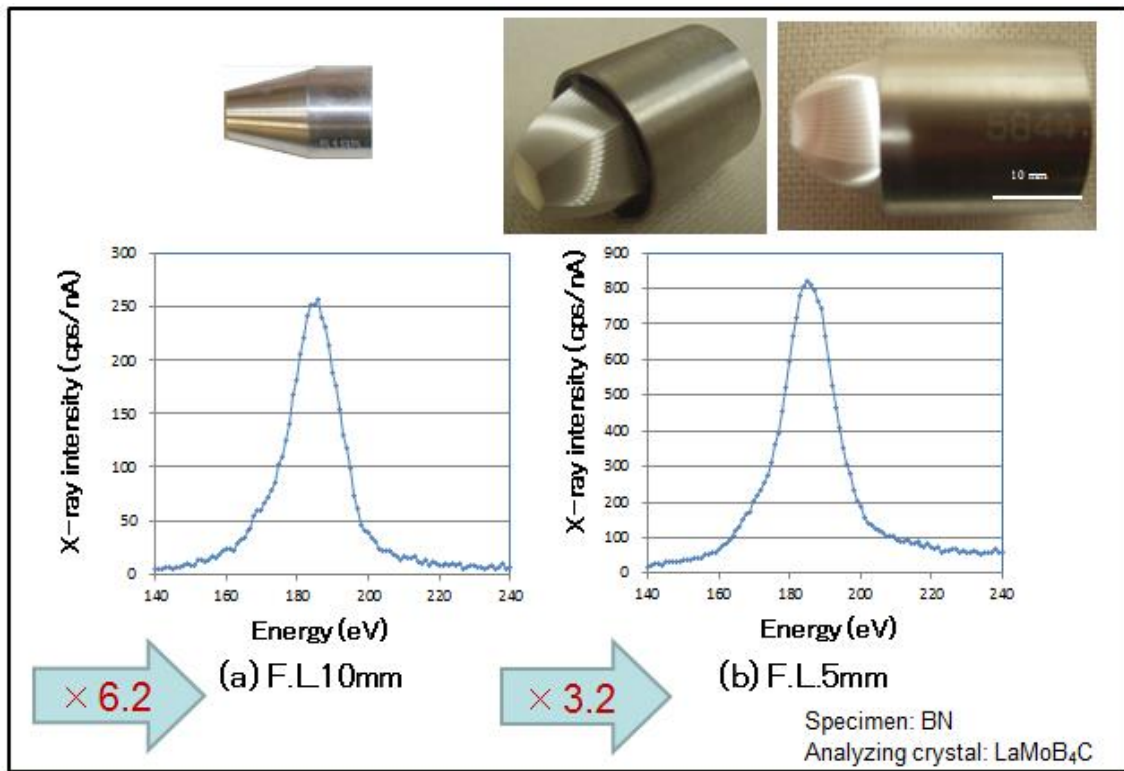


図4.12 マルチキャピラリレンズの短焦点化

4. 2. 4 Bの特性X線の試料内部吸収を抑制する試料形状の見直し

次に、試料形状を見直した。Bの特性X線のエネルギーは185eVと非常に低いことから、試料内部で放射されたX線が検出器に到達する前に試料内部で吸収されてしまうという危惧が当初からあった。このため、試料を細い円錐状に加工することとし、平面型試料に比べ、検出器と電子線照射領域との間に存在するSi基板の体積を減らすこととした。図4.13には観察に用いたBNのピラー形状試料の二次電子像(SE像)とX線検出スペクトルを示す。試料は収束イオンビーム(FIB: Focused Ion beam)で加工し、ピラー径は500nm程度とした。図4.13から明らかなように、試料形状の改善により、BのX線検出効率はさらに2.6倍向上することができた。この結果、最終的に185eVにおけるX線検出効率は2.3kcps/nAとなった。

これまでのX線検出感度向上の取り組み結果を表4.2にまとめる。点分析モードにおいては、電子線照射量向上(×10)、回折格子の改善(×1.6)、マルチキャピラリレンズの透過率向上(×20)と試料形状のピラー化(×2.6)の合計で約800倍の検出効率が向上した。さらにマッピングモードにおいては、ドリフト補正機能を用いた長時間測定が可能となり、これにより蓄積できるX線量はさらに100倍増加できる。すなわち、検出効率は80,000倍の改善効果が得られることを確認した。

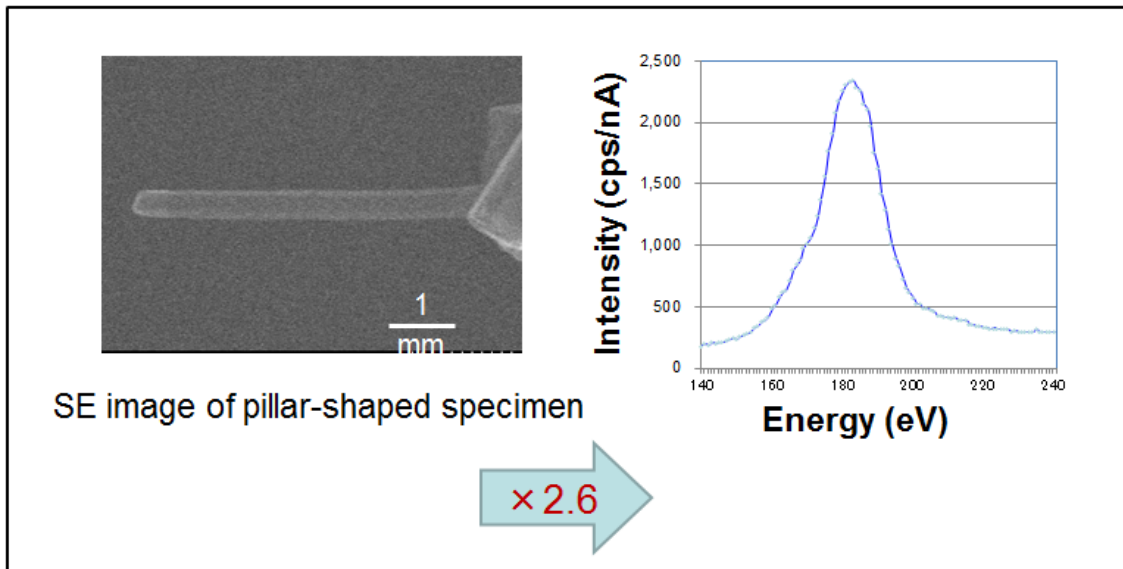


図4.13 針状試料による試料内X線吸収の抑制

表4.2 X線透過率の改善効果まとめ

Improved point	Method	Development	Improved Ratio (experimental)
X-ray yield	Large probe currents	Cs-STEM	× 10
	Long-time data acquisition	Drift-free system (High-vacuum System)	× 100
	Reduction of X-ray absorption	Pillar-shaped specimen	× 2.6
Detection efficiency	Efficient diffraction	Optimum analyzing crystal	× 1.6
	Large-solid-angle X-ray detection	Shorter focal-length multi-capillary	× 20

× 80,000

4. 3. EDXによるn型ドーパントプロファイル

初めに、n型のMOSトランジスタの典型的なEDX組成マッピング例を示す。図 4.14 には、評価に用いたトランジスタの概略の構造、STEM透過像とイオン注入条件を示した。図 4.15 には、Asドーパント分布形状を可視化した例を示す。ここに示すように、MOSゲート下の両脇に広がるエクステンション構造の組成プロファイルは、SiN膜のサイドウォールスペーサの下とその外側で形状が異なる2重構造になる。24 時間測定を続けた結果、図 4.15 に示す N,O,Si,Co,As の各元素の2次元組成像が得られた。通常EDXマッピングにおいては、パルスカウントでX線が一つずつ検出され、それを2次元面内に1点ずつ表示するため、図 4.15 においては、点の密度が元素濃度に比例する。ここでの元素密度はあくまでX線の個数であり、モル濃度や重量濃度とは異なることから、定量化していく必要がある。

まず分散点の集合である図 4.15 のAs組成像に対し、図 4.16 に示す重みを付けた5×5の平滑化フィルタを施すこととした。すなわち、該当の画素における組成強度に対して近接した 24 画素の強度を重み付きで平均化処理することで、離散的な組成分布を連続的な組成分布に変換し、画素間のばらつき低減を図った。これにより図 4.16 右側の濃度領域が連続的な組成像が得られた。次にそれぞれの領域の濃度の定量化を図った。

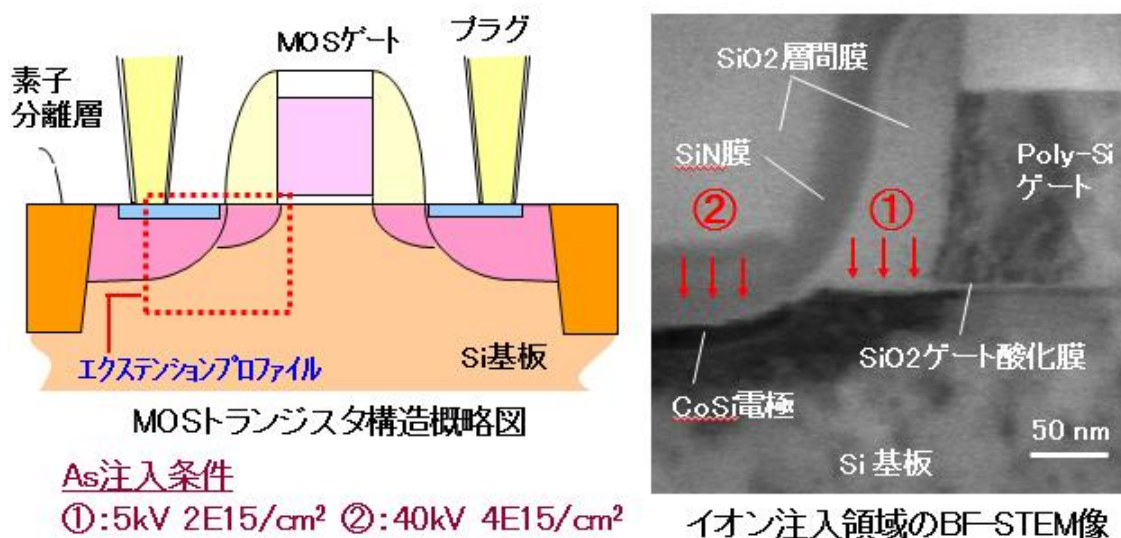


図 4.14 n型 MOSトランジスタのイオン注入領域と明視野(BF-)STEM 像

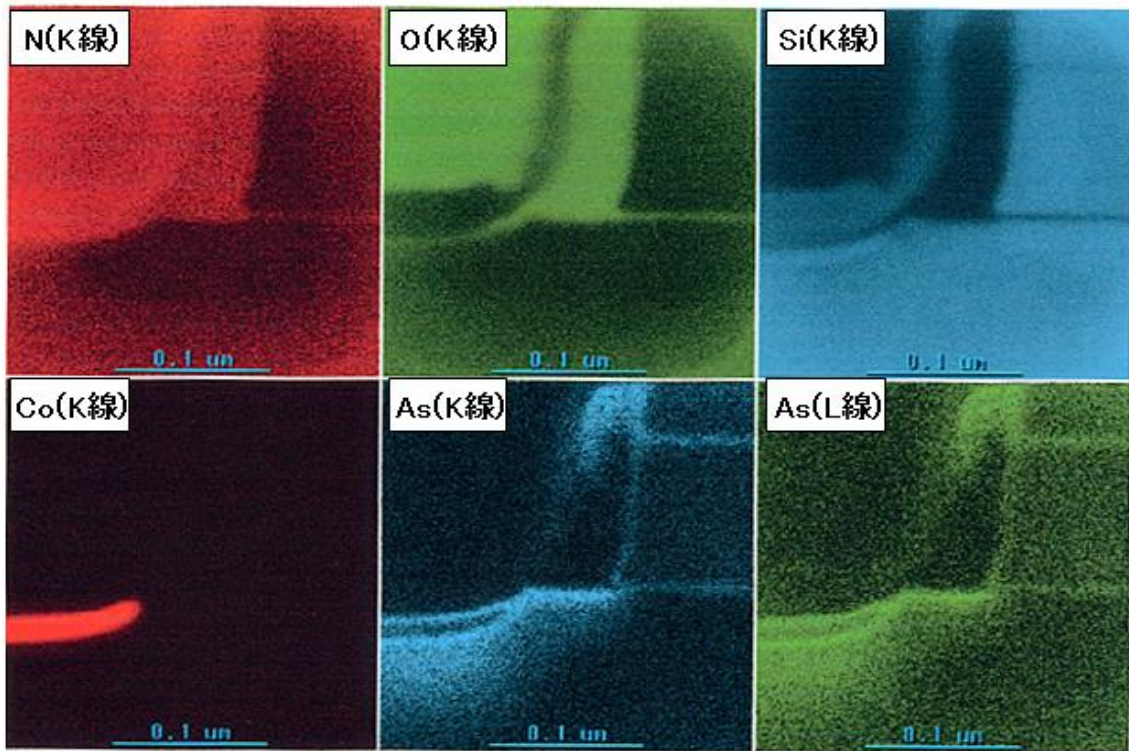


図 4.15 n型 MOSトランジスタゲート周辺の EDX による特性X線強度分布像

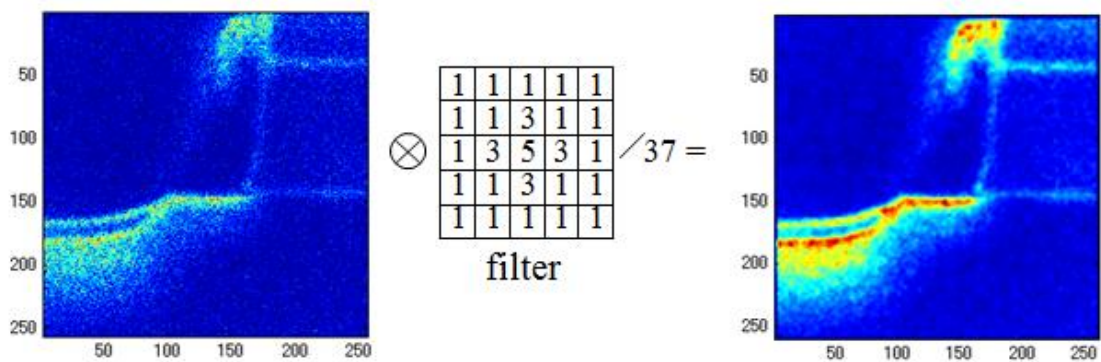


図 4.16 特性X線強度分布像の定量化:2次元平滑化フィルタ処理

EDX法においては、試料に入射した電子線が特性X線を励起するが、このときのイオン化率は元素ごとに異なる。また、試料内で発生したX線は検出器に到達する間に試料自体に吸収される効果も無視できないことから、通常は観察試料とほぼ同じ厚さの標準試料を用い、EDXと例えば二次イオン質量分析法(SIMS:Secondary ion mass spectrometry)などの元素濃度を定量化出来る方法でも測定してクロスチェックすることで、X線個数を元素濃度に変換できるようにする。今回の評価では、SIMSを用いた濃度校正を行った。濃度構成に用いた標準試料の断面STEM像、イ

オン注入条件、および Si と As の EDXマップを図 4.17 に示す。この試料を用いて測定したSIMSのSi,Asの濃度プロファイルを図4.18左上に、図4.17のEDXのAi,Asの濃度プロファイルを図4.18右上に示した。EDXでは試料厚さが基板表面から深くなるに従って増加することから、Siの強度が増加していることがわかる。このことから、SIMSと比較するEDXは試料厚さの効果をキャンセルするためにAs/Si強度を用いることにした。図4.18下図においては、SIMSのAs濃度プロファイルとEDXのAs/Siプロファイルの形状が良く一致しており、最大濃度 5.48×10^{20} atoms/cm³ ではAs/Siが0.0216であることがわかった。また、検出限界が0.1%程度であることも確認できた。今後、この関係を用いることでAsマップの濃度定量化を行うことができるようになった。

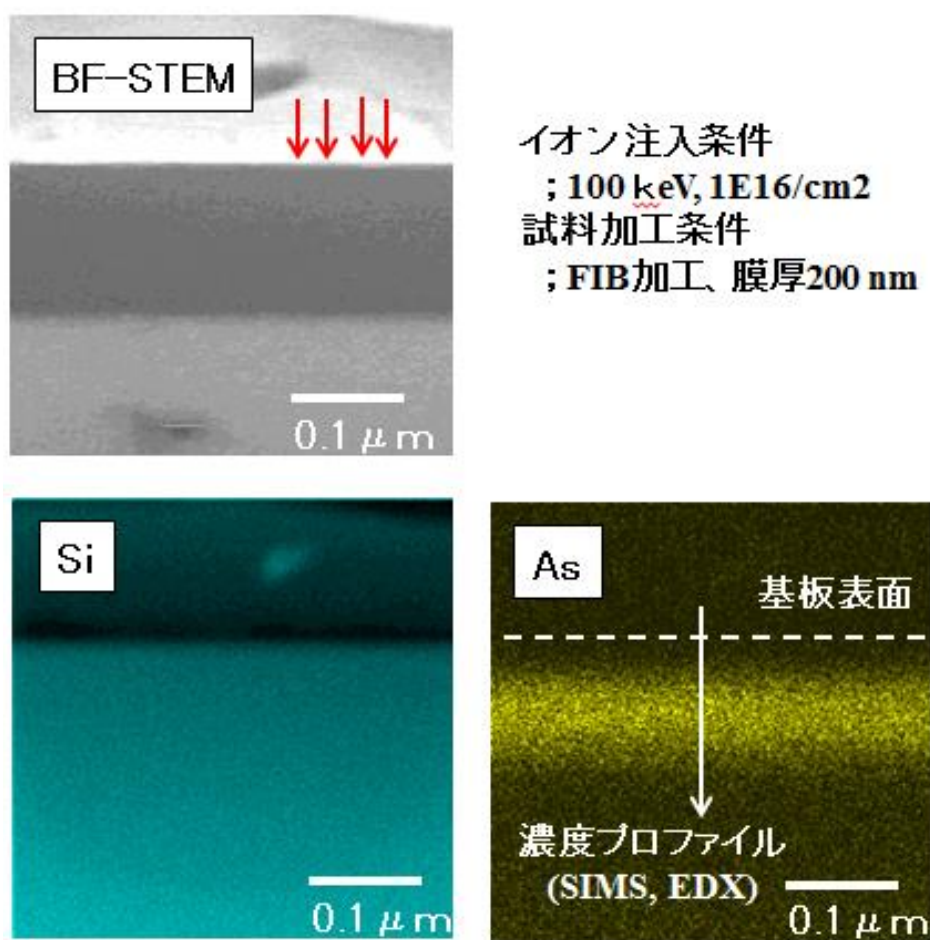


図 4.17 標準試料の STEM-EDX 測定結果

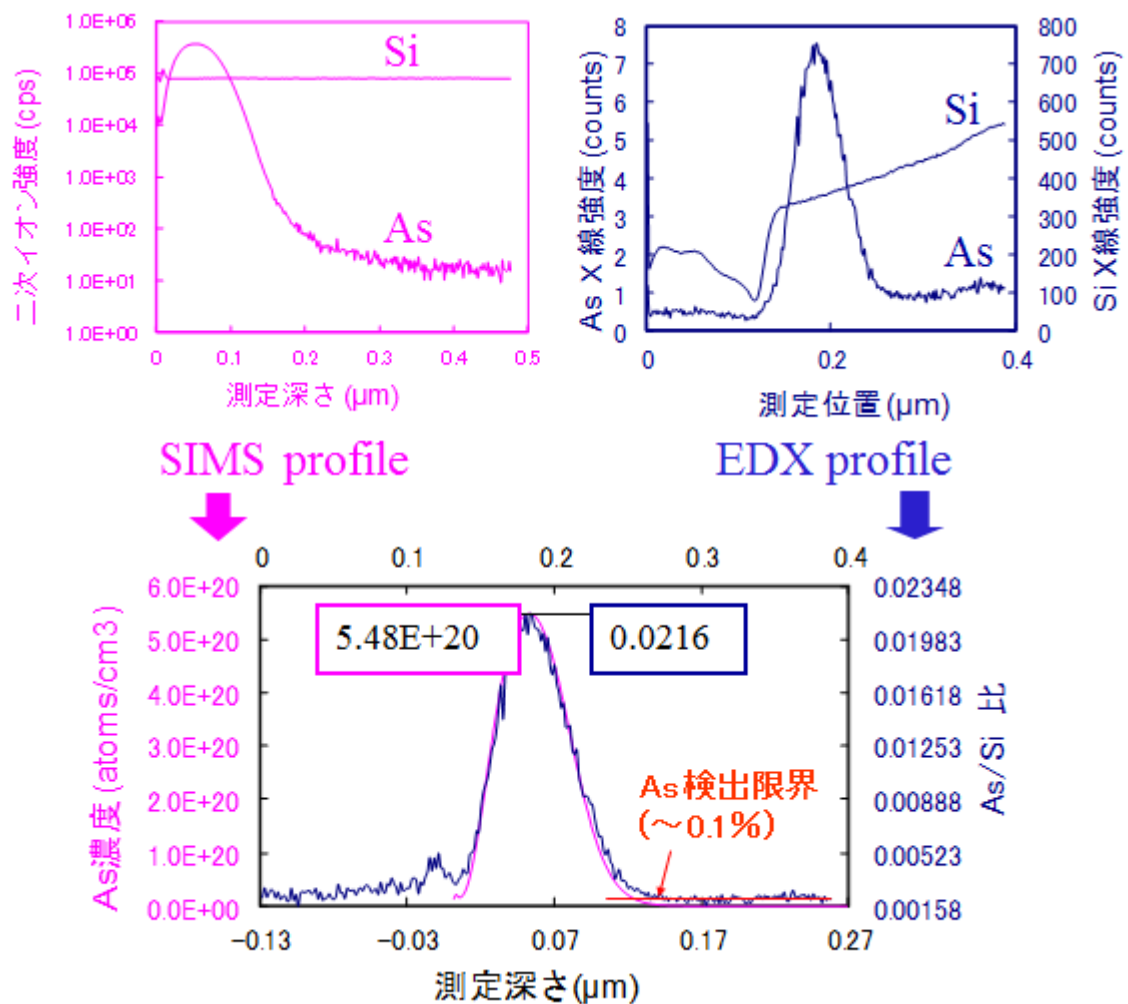


図 4.18 標準試料を用いた SIMS と EDX の濃度プロファイル比較

上記の定量化検討結果を用い、図 4.16 で領域の平滑化処理を施した As マップの定量化を行った。図 4.19 には As 濃度を等高線表示した EDX マップの観察結果を示した。濃度については像の右に示したカラーバーに従った濃度表示とした。この図から明らかなように、基板表面近傍、CoSi/Si 基板界面の As 濃度が高く、ここから基板深部に向かって As が拡散している様子がわかる。さらに、エクステンション構造に特有な 2 重構造も認められる。CoSi 電極と周囲の構造との界面に直径の 2nm 程度の偏析粒子が観察できるほか、厚さ 2nm の SiO₂ のゲート絶縁膜が明瞭に認められることから、本分析顕微鏡システムの空間分解能は 2nm 程度あり、同一視野で結晶起因の各種構造と組成構造の関係を評価できることが示された。また、ドーパント不良形状箇所の特定や、2次元拡散長の算出とシミュレーションとの対応付け等の定量評価、プロセス設計へのフィードバックが可能になった。

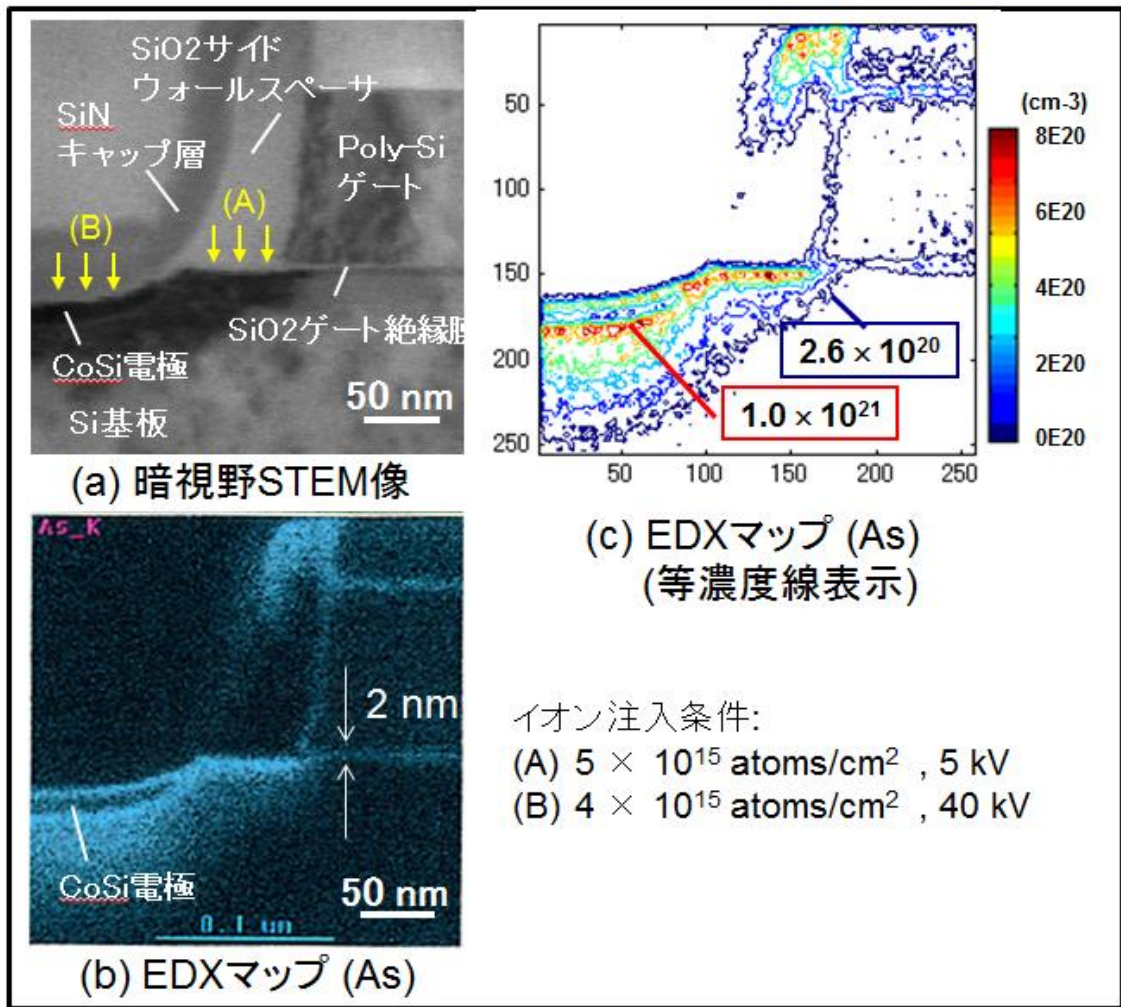
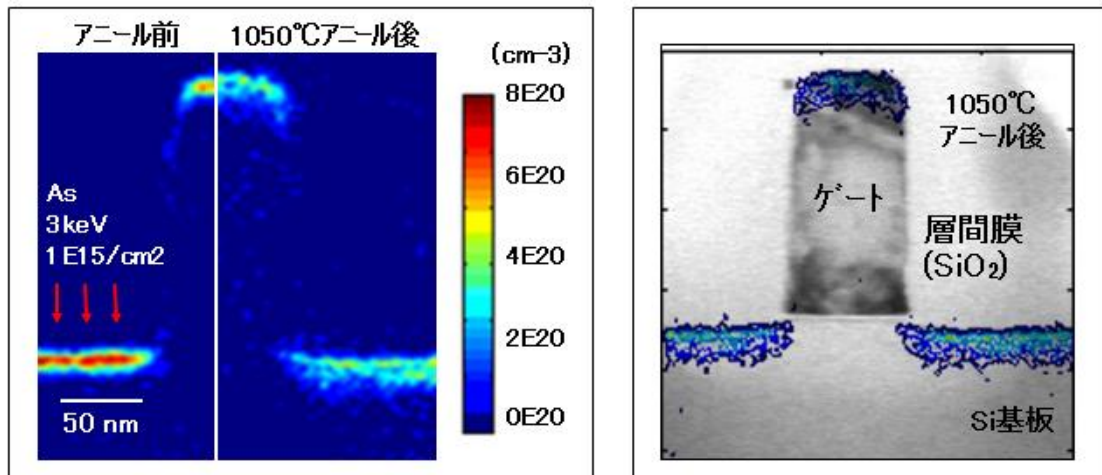


図 4.19 特性X線強度分布像の定量化

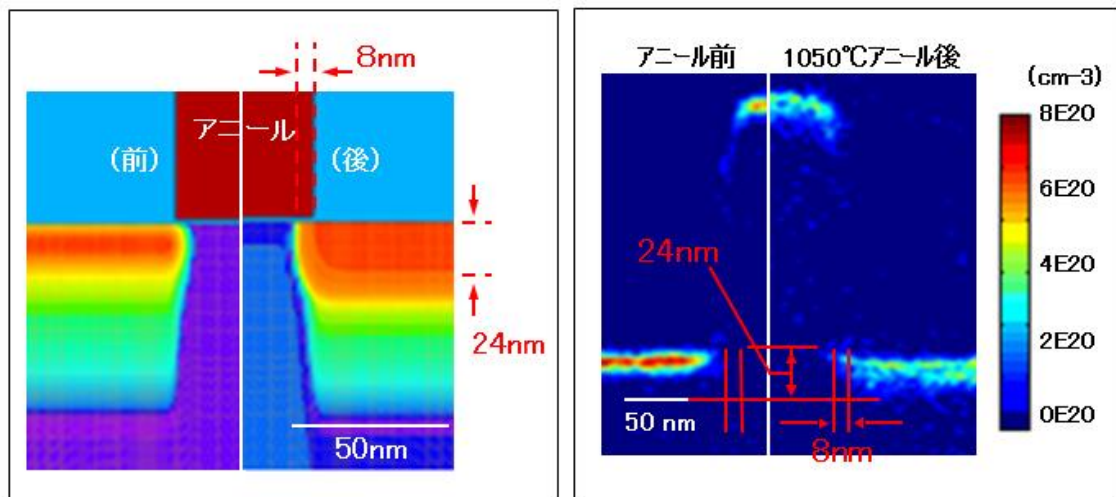
次に本技術を用いたAsドーパントプロファイル評価の応用例について示す。図 4.20 には幅 70nm の孤立ゲートに対して 3kV で As をイオン注入した試料についての評価結果を示した。図 4.20(a)はアニール前と 1050°Cでアニールしたあとの As の分布を示した。また、図 4.20(b)には、アニール後のドーパント分布像を等濃度線で表し、暗視野STEM像(DF-STEM 像)に上書きし、ゲート構造とドーパント分布の位置関係を明示した。これらの図から、アニールによりドーパント領域が拡散し、アニール後ではゲート直下に拡散領域が拡大していることがわかる。次にこの結果を拡散シミュレーションの結果と比較する。図 4.21(a)には、SILVACO International 社製の拡散シミュレータとして広く用いられている ATHENA を用いたアニール前後のドーパント領域の計算結果を示す。また図 4.21(b)には、EDX測定で得たゲート下におけるゲート端からのドーパントと領域の広がりを計測した結果を示した。ここで領域は $3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ラインを境界として広がり量を計測した。この

結果、ゲート下横方向に 8nm、深さ方向に 24nm の領域までドーパントが広がっており、これはシミュレーション結果とはよく一致している。次に、図 4.19 にも示した各種電極やサイドウォールスペーサなどの構造を持つ実際のMOSトランジスタ構造について、同様にシミュレーションと実測の結果を比較する。図 4.22 左図は図 4.19 と同一であり、代表的な3点の As 濃度を表 4.3 に記載した。また、図 4.22 右図には、ゲート構造、例えばゲート電極側面と基板が成す角度などを図 4.19(a)からの実測データを用いて設定した構造のゲートに対して、ATHENA を用いた拡散シミュレーションの結果を示した。ここで同一箇所内の代表的3点の As 濃度を読み取り、表 4.3 に比較として纏めた。両者の比較から、基板深部に向かって、またゲート端からゲート下に向かって両者の一致度が悪くなることがわかった。特に実測値の As 分布形状が計算結果より 1.5 倍から 2.5 倍程度基板面内方向に広がる傾向があることが明らかになった。すなわち、ゲート構造が単純で、ゲート周囲に電極などの構造体がない場合は、シミュレーションと実測は同様の結果が得られるが、実際にMOSトランジスタ構造では違いが顕著になる。この原因としては、MOSトランジスタ構造では、CoSi 電極の上下、Si 基板と SiO₂ サイドウォールスペーサの間の界面が複数存在し、バルクである基板の深さ方向の拡散定数より、界面を経由した基板面内方向の拡散定数が大きく、この結果、ドーパント領域が基板面内方向により広がりやすい原因となったものと推定される。これは CoSi 電極の下の界面、すなわち Si 基板との界面に強く As 濃度が濃くパイルアップされていることから基板面内方向の拡散が強く起きていることが推定される。また本MOS構造ゲート試料では、SiO₂ ゲート絶縁膜内への As の拡散が著しく起きていることも本技術で初めて明らかとなった。このように多くの界面を介して結晶構造の異なる構造の試料についての濃度分布評価は、プローブ顕微鏡や電子線ホログラフィなどの試料内電磁場を計測するほかの技術にないSTEM-EDX法のメリットであることが確認できた。また、上記の基板深さ方向と面内方向での拡散定数の違いなどの実測で得られる知見は、再度シミュレータに合わせ込んで反映することで、シミュレータの性能向上を図ることもできる。



(a)n-MOS 中 As プロファイル (b)BF-STEM 像とドーパントプロファイル
 (ゲート長 80nm, 絶縁膜 1.5nm 厚 SiON)

図 4.20 アニール前後での As プロファイル変化観察結果



(a)シミュレーション結果 (b)EDX結果(実測)

(シミュレータ:ATHENA (SILVACO International 社製))

図 4.21 単純ゲート構造試料におけるEDXドーパントプロファイルと
 イオン注入シミュレーションの比較

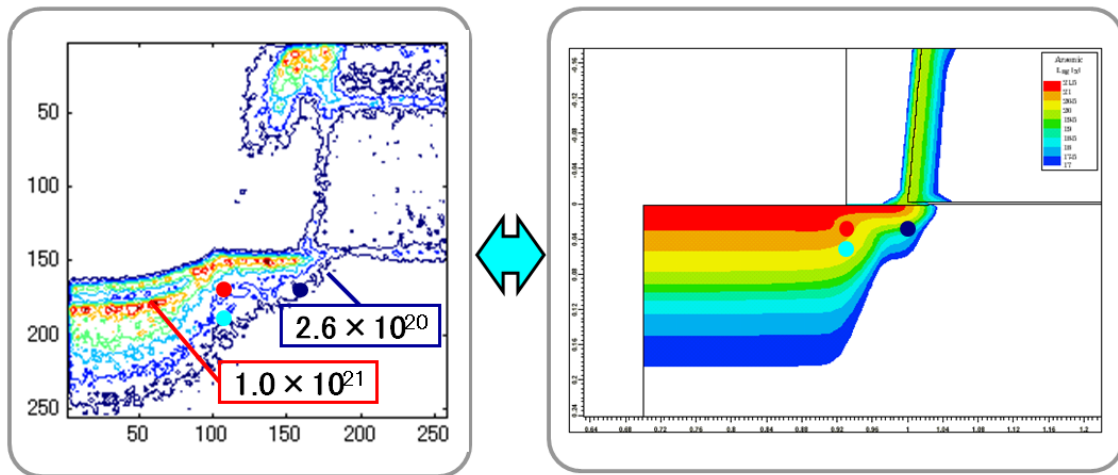
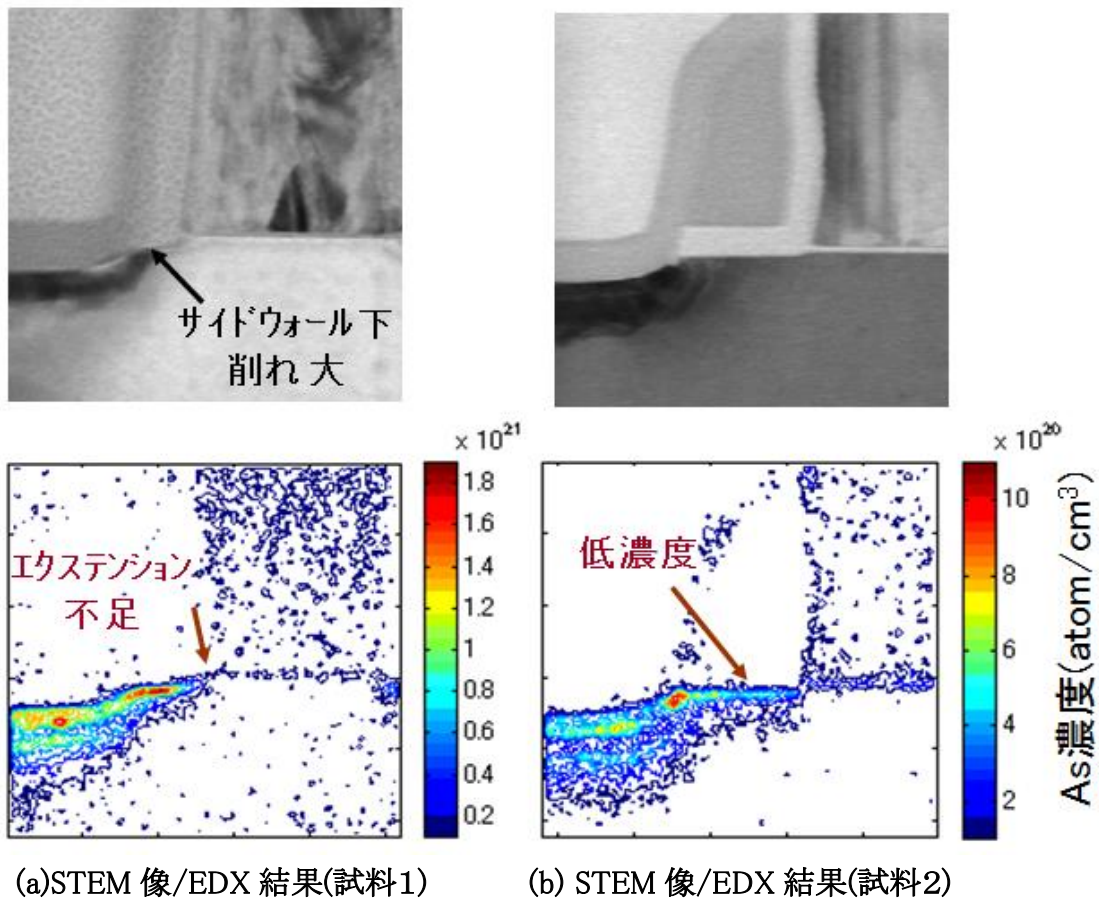


図 4.22 MOSトランジスタ試料におけるEDXドーパントプロファイルとイオン注入シミュレーションの比較

表 4.3 MOSトランジスタ試料におけるAs濃度のEDX結果とイオン注入シミュレーションの比較

	計算	実測	一致度
●	7E20	8E20	○
●	4E20	5E20	△
●	1E19	<3E20	×

図 4.23 には、ソース・ドレイン間の電流が不足となった不良ゲートの解析例を示す。図 4.23(a)のSTEM像から、サイドウォール下のSi基板が削れ、その表面がSiO₂ゲート絶縁膜の高さからかなり低くなってしまっていることがわかる。これに伴い、基板中のAs分布領域も削れ、この結果、As分布領域が十分にゲート下に届かず、いわゆるエクステンション不足の状態になっていることがわかる。一方、図 4.23(b)のゲートにおいては、そのような基板面削れやエクステンション不足などなく、形状としては正常である。しかしながらAs濃度を見ると、通常ソース・ドレイン間の電流パスを形成している10²¹/cm³ 位の領域がないことがわかる。それぞれのドーパント領域の定性的な特徴を図 4.23 中の表にまとめた。いずれのゲートにおいてもソース・ドレイン間の電流不足となる原因が見出されており、組成分布としてのドーパント領域の解析からMOSTランジスタの電気特性を推定する可能性が示された。



	試料1	試料2
横方向拡散長	短い(-)	長い(+)
高濃度領域	深い(-)	浅い(+)
As濃度	高い(+)	低い(-)

いずれもソース・ドレイン間電流不足

図 4.23 電流特性不良試料のドーパントプロファイル評価結果

4. 4. WDXによるp型ドーパントプロファイル

4. 4. 1 Si にイオン注入されたBのドーパントプロファイル

WDX分析の最初の応用として、Si 基板中にパターンなしでドーブされたB領域のイメージングを試みた。30kV の BF+イオンを 9×10^{15} 原子/cm² の面密度でイオン注入し、1100°C 10 秒間のアニ

ールを施した。ピラー形状の試料の断面暗視野STEM観察を行った結果を図 4.24(a)に示す。FIB加工におけるダメージを防止するために試料表面に蒸着され Mo 保護層が左側に見られる。図 4.24(a)と同視野について、BのWDX像を積算した結果を図 4.24(b)に示す。この像は 100×128 画素であり、1画素サイズは 1nm に相当している。WDX像の積算時間は、1画素を $200 \mu \text{sec}$ でスキャン、すなわち1フレームを 2.6 秒で取得し、ドリフト補正機能を動作させながらPCのメモリ上で 25,000 フレーム積算を 18 時間かけて実施した。

WDX組成マップは元々検出されたX線の個数のマップであることから、X線の個数を元素の濃度に変換する必要がある。このため、同一試料をWDXと二次イオン質量分析法 (SIMS: Secondary ion mass spectrometry) で測定し、SIMSで得られた組成値からWDXで得られたX線個数を規格化することで検量線を得ることにした。SIMSとWDXで得られたB濃度の深さ分布の比較を図 4.25 に示す。WDXにおけるラインプロファイルの領域は図 4.24(b)中の赤枠で示した領域であり、30nm 幅(すなわち 30 画素)の深さプロファイルの積算平均を求めた。比較の結果、WDXとSIMSの深さ方向の濃度分布は0.2at%のレベルまで良く一致しており、WDXの検出感度がマッピングモードにおいてサブ at%までうまく可視化できていることがわかった。

一方、トランジスタ形状の試料については、発生したX線が試料中で吸収されてしまい観察に成功しなかった。すなわち、BのX線(185eV)のSi中の平均自由行程が約 330nm と知られており、これはトランジスタのサイズと同等以下である。このため、検出器に近い側と遠い側で発生したX線では、検出器に到達する数に大きな差が発生し、補正が困難である。これは現状のWDX検出器が電子線入射方向に対して垂直に設置されており、X線が試料内を透過する距離が長いことが原因であると考えられる。このため根本的な解決策としては、WDX検出器をより高いテイクオフアングルの配置(すなわち電子線とX線の光軸の成す角を小さくする)、いわゆるトップエントリーに近い配置にすることが試料内吸収を抑制できると考えられるが、装置の大幅な改造が必要なため、今回は実現できなかった。今後の課題であると考ええる。

こうした事情から、今回WDXマッピングの空間分解能についての評価はできなかった。しかしながら空間分解能は主に入射電子線のビーム径、試料内の電子線の散乱量と試料ドリフト量の二乗和となると考えられ、WDXとEDXの空間分解能はこれらが共通であることから両者はほぼ等しいと考えられる。このことから、本装置で長時間ドリフト補正装置が測定時間内は動作していることから、WDXマッピングの空間分解能は図 4.10、図 4.19 で示されるEDXマッピングの空間分解能 2nm と同程度が実現されているものと想定される。

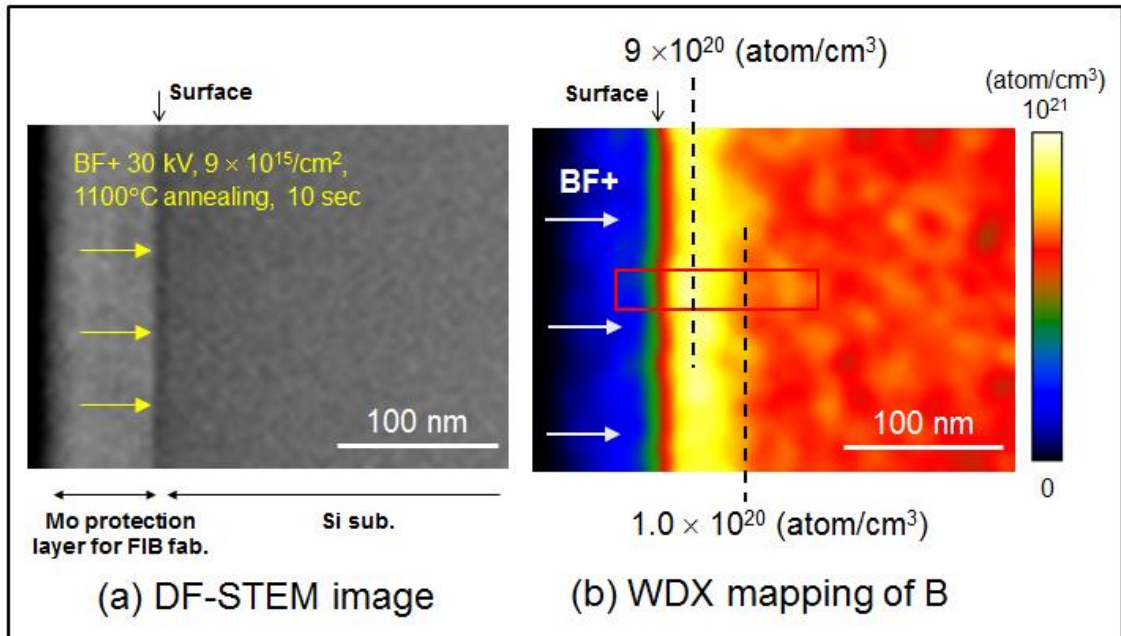


図4.24 Si基板中B濃度分布(パターンなしイオン注入)

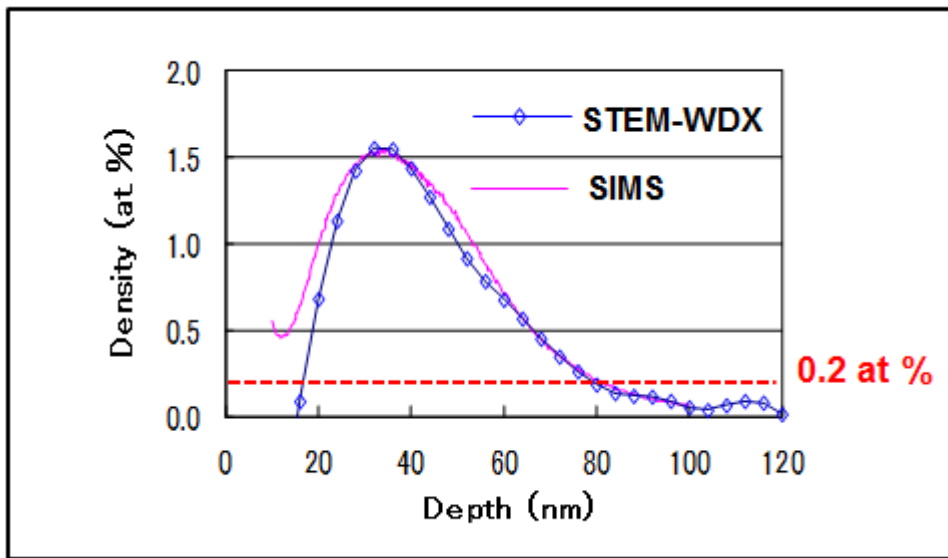


図4.25 STEM-WDXとSIMSの深さ方向B濃度プロファイルの比較

4. 4. 2 最小検出感度(MMF)

この項では、システム改良による感度の向上をMMF(Minimum Mass Fraction: 最小検出感度)を用いて定量評価する。本報告におけるMMFは式 4.1 で定義される^[4-16,4-17]。ここで、 I^A と I^B のためのエネルギーウィンドウ幅は、図 4.26 に示される範囲、すなわち 165eV から 185eV までとした。

$$MMF = \frac{3\sqrt{2B}}{P} C(B) = \frac{3\sqrt{2I_b^A}}{I^A - I_b^A} C(B) \dots\dots\dots \text{式4.1}$$

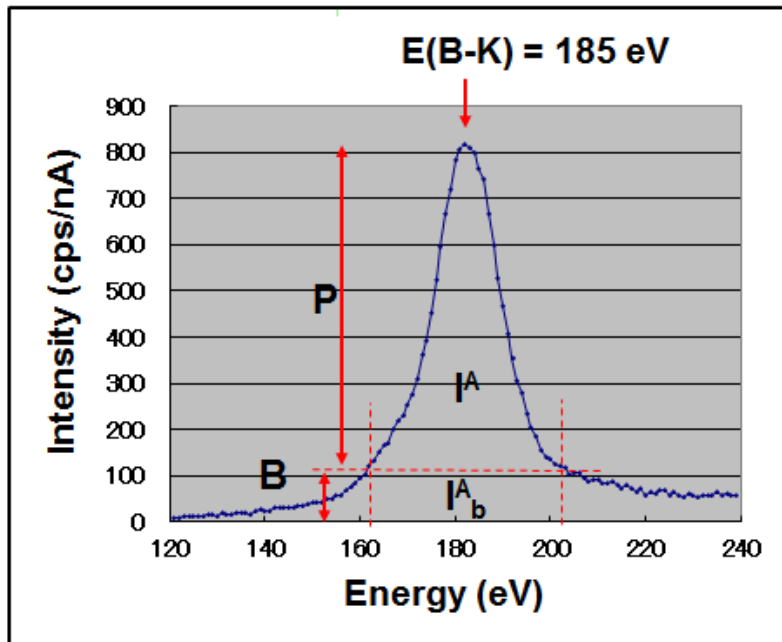


図4.26 最小検出感度MMF算出のためのエネルギー幅設定条件

既知の試料、例えばBNについてのMMFを評価することで、点分析モードにおける検出感度が議論できる。これまでに述べてきた実験条件におけるMMF計算結果を図 4.27 に纏めた。この図における横軸は回折格子の材料、マルチキャピラリの焦点距離、試料形状などの実験条件である。縦軸は左にX線強度、右にMMFを示し、各点の脇には詳細の数値を併記した。この図から、点分析モードにおいては最高感度は1at%以下に達することが確認できた。

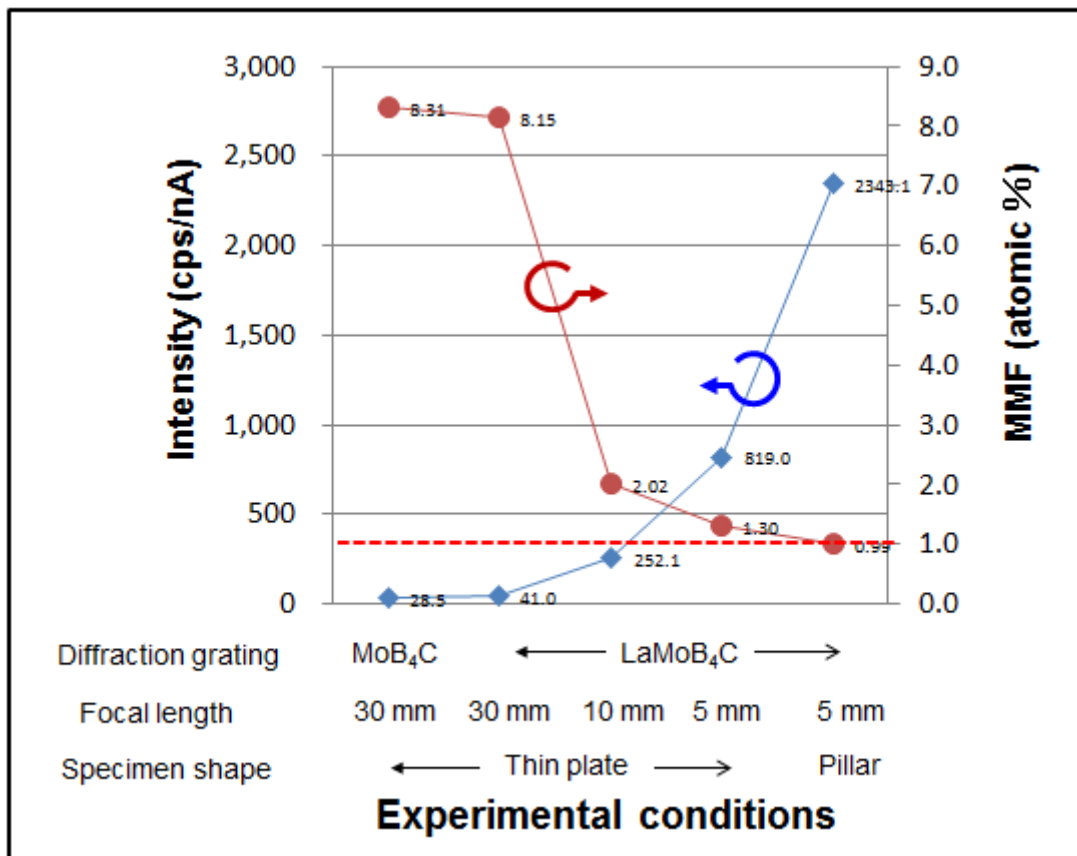


図4.27 X線強度と最小検出感度MMFの実験条件依存性

4. 4. 3 マルチキャピラリレンズのX線伝導率

ここでは、マルチキャピラリレンズの理論的な伝導率を計算し、実験値との比較によりレンズ機能の妥当性を議論する。X線は図 4.28 に示したように、キャピラリ内部で全反射を繰り返しながらレンズ内を伝搬していく。全反射角 θ_c は式 4.2 で記述され、この式から明らかなように、キャピラリ材料の密度 ρ とX線のエネルギー E に依存する。本装置においては、 $\rho = 2.3\text{g/cc}$ である。透過率 $T(\theta)$ は式 4.3 で記述され、これは全反射率 R と全反射角 θ_c に依存する。我々の用いたマルチキャピラリレンズの全反射率 R は、予備実験により 0.995 であることが求められていた。これを用い、伝導率 S は式 4.4 で記述される。

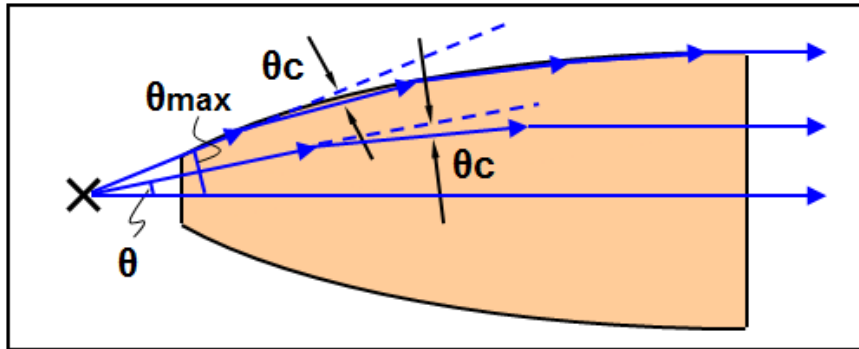


図4.28 マルチキャピラリ内のX線伝播モデル

$$\text{Total reflection angle(rad.): } \theta_c = \frac{0.02\sqrt{\rho(g/cc)}}{E(\text{keV})} \dots\dots\dots \text{式4.2}$$

$$\text{Total reflection factor (\%): } T(\theta) = R^{\frac{\theta}{\theta_c}} \dots\dots\dots \text{式4.3}$$

$$\text{Conductivity (\%): } S = \int_0^{\theta_{\max}} T(\theta) d\theta \dots\dots\dots \text{式4.4}$$

式 4.4 から、伝導率Sは、X線のエネルギーEとレンズ立体角を決める最大受光角度 θ_{\max} に依存することがわかる。測定元素ごとの全反射角 θ_c を表4.4にまとめた。また、用いたマルチキャピラリレンズの対物面の直径と立体角を表5にまとめた。これから最大受光角度 θ_{\max} が求められ、最終的な伝導率Sが計算される。この数値を用いて元素ごとのX線伝導率Sを計算した結果を図 4.29 に示す。この結果から、焦点距離 5mm のマルチキャピラリレンズはBのような軽元素ほど伝導率が高く、一方で重元素ほど伝導率の低下が著しいことが期待される。表 4.5 には、BのX線に対する伝導率Sの計算値と実験値を併記した。いずれも焦点距離 30mm での伝導率Sに規格化した数値とした。この比較から、短焦点化による感度向上の効果が計算で期待されるより小さい効果に留まっていることがわかった。この原因としては、マルチキャピラリレンズの形状が理想形状からずれることで伝導率Sが低下していることが想定される。そこで図 4.28 と異なるX線透過モデルを想定することにした。すなわち、図 4.30 のモデルでは、マルチキャピラリレンズは2つのグループ、すなわちテーパー形状の部分と長い直線形状の部分から構成されるものとする。この形状の場合、X線はテ

テーパ形状の部分はほとんど反射や減衰することなく透過し、直線部分に θ (r)の入射角を持って進入する。このため、テーパ部分より直線部分が高い場合は、ここでの全反射の繰り返しによる伝導率のロスが発生してしまう。実際に用いたキャピラリレンズは、ガラス細工で成型されていることから図 4.28 と図 4.30 の両方の特徴を持った形状になっている可能性があり、これが計算から予測される伝導率より実験値が小さいことの原因であると推定される。

表4.4 各元素の全反射角度

Element	X-ray	Energy (Kv)	θ_c (mrad)	θ_c (deg)
B	K α	0.185	164	9.4
Si	K α	1.74	17.4	1.0
As	K α	10.54	2.88	0.17
Ag	K α	20.17	1.50	0.086

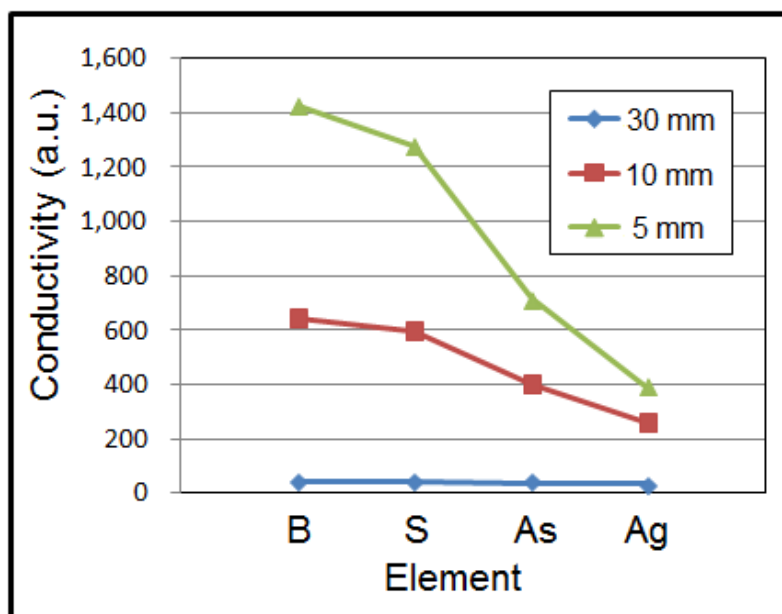


図4.29 X線透過率の組成依存性

表4.5 X線透過率比較(推定値と実験値)

F.L. (mm)	Dia. (mm)	Sol.ang. (sr)	θ_{max} (rad)	θ_{max} (deg)	Conductivity (B) (a.u.)	Relative Conductivity (Estimated)	Relative Conductivity (Experimental)
30	3.37	0.04	0.112	6.4	13.0	1.0	1.0
10	4.75	0.71	0.443	25.4	50.7	15.3	6.1
5	3.85	1.86	0.656	37.6	75.2	33.8	20.0

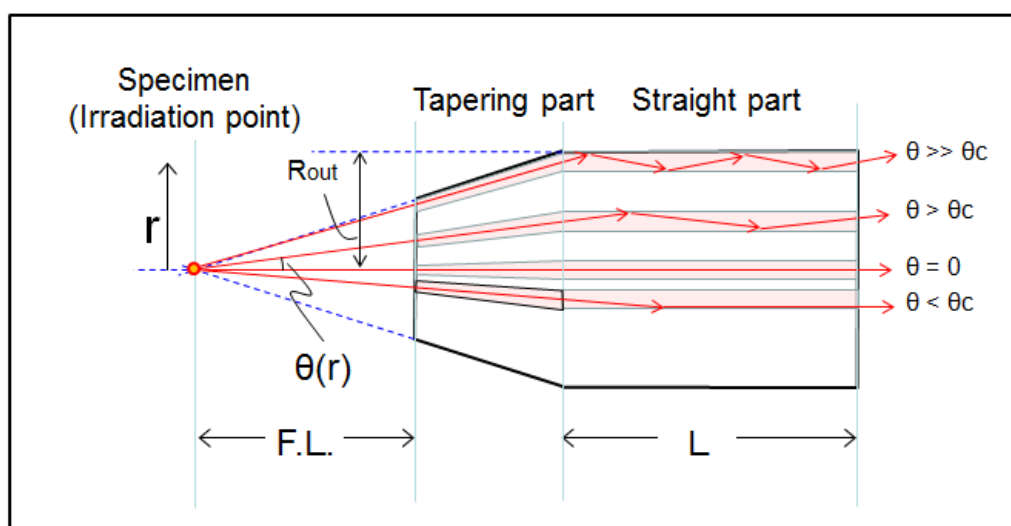


図4.30 マルチキャピラリ内のX線伝播モデル

4.5. むすび

半導体デバイスにおける最重要評価課題であるドーパント領域の可視化を目的に、STEMをベースにした高感度な分析電子顕微鏡を開発した。分析器としては、n型ドーパントであるAsの分析のためには、重元素ほど高感度となるEDXシステムを用い、p型ドーパントであるBの分析のためには、制動放射のバックグラウンドが低く、軽元素分析で高S/N化の可能性があるWDXを用いた。従来のSTEMでは、試料ステージが熱ドリフトで1nm/分程度で温度ドリフトしてしまう制限から、数nmの分解能を必要とするドーパント分析においては、EDXでもWDXでも、X線を積算できる最長時間が20分程度であった。そこでSTEMベースの分析電子顕微鏡の特長である、試料形状・構造を反映したSTEM像とEDX/WDX組成像が同時に取得できることを利用し、前者をドリフト量のモニタとして用い、位相限定法という高感度な位置ずれ計測画像処理法を用い、実時間でドリフト計測、この情報から試料ドリフトと同じ方向、同じ速度でビームの照射領域をシフトさせる補正機能を開発し、絶えずビームが同一領域を走査できるようにすることで、試料ドリフトの影響なく、数10時間の長時間測定を実現した。さらにWDXにおいては、試料で発生した微弱なX線を高効率に

集光する焦点距離 5mm の短焦点・大立体角マルチキャピラリレンズを開発し、高感度化を図った。

以上の検討の結果、以下の結論を得た^[4-18]。

- (1) As, B のいずれにおいても高感度化が実現でき、検出感度は 0.2at%となった。当初目標 0.2at%と同等の感度であり、これによりドーパント領域の分析による可視化が可能となった。
- (2) EDXを用いて2次元組成マップを評価した結果、空間分解能が2nm以下であることを確認した。当初目標 2nm と同等の感度であり、これにより半導体デバイス中の微小構造、例えばゲート絶縁膜や界面の偏析などの分析が可能となった。
- (3) 一方、WDXにおいては、Si 基板中にパターンなしでドーパされたB領域のイメージングには成功したが、試料内でのX線吸収の影響で、半導体デバイスの2次元組成分布までは実現しなかった。
- (4) EDXを用いた As の分析では、半導体デバイスの2次元組成分布を計測可能とし、デバイス評価への応用を行い、従来用いられてきたドーパント元素拡散シミュレーションとの比較を行い、実測ならではの有用性を示すことができた。

第5章 結論

本研究で得た結論を以下にまとめる。

第2章では、格子像レベルの高倍率で非点・焦点補正に使える高感度電子顕微鏡用撮像装置と高感度に2次元組成分布を計測する分析電子顕微鏡の開発について述べた。これは、第1章での評価ニーズの分析において、材料応用研究においては、定量的、動的かつ高感度なデジタルデータ取得が重要であることを確認したためである。

- (1) はじめにハーピコン管を用いた TEM 用撮像装置を開発した。線広がり関数から像分解能を評価する方法と発光量を精密に測定して感度を評価する方法を考案し、さまざまなシンチレータ材について、材質と厚さの最適化を行った。実験の結果、加速電圧ごとに最適シンチレータ材と厚さの最適化を行い、40 万倍以上の格子像レベルの高倍率において非点・焦点合わせを実現するとともに、高 S/N な静止画の撮像を実現した。1 電子を入射した場合の検出感度を算定した結果、撮像管の暗電流がノイズ成分となるが、GSO シンチレータを用いた場合は $S/N=6$ 、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ シンチレータを用いた場合は $S/N=25$ となり、当初目標の $S/N>3$ を上回る結果を得た。
- (2) STEM の検出器は TEM の撮像装置のように感度と解像度がトレードオフになることはなく、例えば SEM の二次電子検出器や TEM 観察室に装備される蛍光板に用いられる粉体シンチレータすら候補材になるほどであったが、評価の結果、粉体シンチレータは発光量が多いものの、最終的な像 S/N の観点では $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ と GSO などの単結晶シンチレータに大きく及ばない結果となった。画像積算による高 S/N 化を図った。最大 40.96 秒まで積算できる装置とし、GSO では $S/N=320$ 、 $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ では $S/N=540$ を実現した。いずれも目標の $S/N=256$ を上回る結果となった。

第3章では、半導体材料・デバイスの高分解能な立体観察を目的として、3次元電子顕微鏡の開発を行った。TEM/STEM においては、透過した電子を用いた結像を行うことから、得られる情報はいわゆる影絵のような2次元像であり、そこに含まれる情報も試料厚さ方向に積算された投影像となる。すなわち、1回の測定だけでは本質的に2次元情報しか得られない。そこで多数枚の画像を効率良く取得して立体情報を抽出する新たな分析電子顕微鏡が必要であった。

- (3) まず高精度ユーセントリックステージを開発した。視野ずれ量を抑えるために観察対象を回転中にセットできる2重球面座方式の新しい構造のユーセントリックステージを開発した結果、 60° 傾斜で視野ずれ量が $2\ \mu\text{m}$ となり、当初の目標である $5\ \mu\text{m}$ 以下に抑えられることを確認した。
- (4) 次に集束イオンビーム加工装置で円筒形状に加工した試料を 360° 全方位から観察できる試料ホルダを開発した。これらの装置を用い、 ZnO テトラポッド型微粒子、Cuビア配線不良部、

メモリキャパシタ構造を3次元観察し、2次元観察では得られない構造評価を実現した。

第4章では、半導体デバイスにおける最重要評価課題であるドーパント領域の可視化を目的に、STEMをベースにした高感度な分析電子顕微鏡を開発した。分析器としては、n型ドーパントであるAsの分析のためは、重元素ほど高感度となるEDXシステムを用い、p型ドーパントであるBの分析のためには、制動放射のバックグラウンドが低く軽元素分析で高S/N化の可能性があるWDXを用い、それぞれ高感度・高分解能化のための改良を行った。

- (5) 従来のSTEMでは、試料ステージが熱ドリフトで1nm/分程度温度ドリフトしてしまう制限から、数nmの分解能を必要とするドーパント分析においては、EDXでもWDXでも、X線を積算できる最長時間が20分程度であった。そこでSTEMベースの分析電子顕微鏡の特長である、試料形状・構造を反映したSTEM像とEDX/WDX組成像が同時に取得できることから、前者をドリフト量のモニタとして用い、位相限定法という高感度な位置ずれ計測画像処理法を用い、実時間でドリフト計測、この情報から試料ドリフトと同じ方向、同じ速度でビームの照射領域をシフトさせる補正機能を開発し、絶えずビームが同一領域を走査できるようにすることで、試料ドリフトの影響なく、数10時間の長時間測定を実現した。WDXにおいては、試料で発生した微弱なX線を高効率に集光する焦点距離5mmの大立体角マルチキャピラリレンズを開発し、高感度化を図った。
- (6) As, Bのいずれにおいても高感度化が実現でき、検出感度は0.2at%となった。当初目標0.2at%と同等の感度であり、これによりドーパントレベルの分析が可能となった。
- (7) EDXを用いて2次元組成マップを評価した結果、空間分解能が2nm以下であることを確認した。当初目標2nmと同等の感度であり、これにより半導体デバイス中の微小構造、例えばゲート絶縁膜や界面の偏析などの分析が可能となった。一方、WDXにおいては、Si基板中にパターンなしでドーパされたB領域のイメージングには成功したが、試料内でのX線吸収の影響で、半導体デバイスの2次元組成分布までは実現しなかった。
- (8) EDXを用いたAsの分析では、半導体デバイスの2次元組成分布を計測可能とし、デバイス評価への応用を行い、従来用いられてきたドーパント元素拡散シミュレーションとの比較を行い、実測ならではの有用性を示すことができた。

第1章で設定した本研究の数値目標(表1.1)に対して、本研究で得られた結果を表5.1にまとめた。表に示したように、いずれも目標を満足する結果が得られたことを確認した。

表 5.1 本研究における課題と目標および得られた結果

研究課題	研究目標	数値目標	得られた結果
高感度観察	高倍率像の動的観察 (非点・焦点補正)	・1電子検出S/N>3 ・STEM像S/N>256	・1電子検出S/N=25 ・STEM像S/N=540 (CaF ₂ (Eu)使用時)
3次元観察	結晶性デバイス構造の 3次元観察	・ユーセントリック精度<5um (60°傾斜時) ・360°全方位観察	・ユーセントリック精度=2um (60°傾斜時) ・360°全方位観察
微量元素分析	MOSデバイス中の ドーパントマッピング	・検出感度<0.5at% ・組成像の空間分解能<2nm	・検出感度<0.2at% (As,B) ・組成像の空間分解能<2nm (Bマップについては推定)

今後の課題について、各章記載内容ごとに以下に述べる。

第2章

ハーピコン管を用いた TEM 用撮像装置、および高感度化した STEM 検出器については一旦これで完成と考えている。しかしながら、近年では CCD の電荷蓄積層に電圧を印加し、ちょうどハーピコン管の増倍機構と同様に、蓄積電荷の増倍機能を設けた素子が利用できるようになってきた。今後の応用としてこの活用を検討する場合、受光分布特性がハーピコン管より長波長側にずれるため、再度材料を見直す必要がある。また TEM 用撮像装置での像分解能はシンチレータ内の電子線広がり量で制限されるが、本論文では線広がり関数を求めていることから、これを像に畳み込み処理することで像分解能が改善できる可能性がある。現在はマスクプレートのエッジ部分の電子線散乱量が線広がり関数内に混在しているためこれを除去する必要がある。

第3章

3次元観察法については、その後の研究でゲート側壁のエッジラフネスを3次元的に計測する研究等に大きく発展した。この中で、電子顕微鏡が 200-300kV と高加速であり、高倍率観察ほど電子線の照射密度が高まるため、例えば low-k 材料などを用いているゲート構造では、電子線照射ダメージで変形が無視できない。このためには低加速でも高分解能な色収差補正をした電子顕微鏡本体の開発と、これを用いた低ダメージの3次元観察法の研究が必要である。

第4章

STEMをベースにした高感度な分析電子顕微鏡においては、WDX による2次元構造の組成分布測定が未達に終わった。これは WDX 検出器が電子線に対して 90° 方向にしか設置できず、試料内での X 線吸収が無視できなかったためである。このため、試料室の構造を改造し、対物レンズ上方から X 線を検出する、いわゆるトップエントリー型で検出器を配置できるようにする。これにより、p 型 MOS トランジスタの2次元 B マップを実現することが次なる課題である。

謝辞

本研究を遂行し、論文を作成は、大阪大学大学院 情報科学研究科 情報システム工学専攻 中前幸治教授のご指導のもとに行われました。長期に渡り、懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りましたことに対し、深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、懇篤なるご指導を頂き、数々のご教示を賜りました大阪大学大学院 情報科学研究科 情報システム工学専攻 尾上孝雄教授、工学研究科附属オープンイノベーション教育研究センター 谷口研二教授、情報科学研究科 情報システム工学専攻 三浦克介教授に深く感謝の意を表します。

本論文は、筆者が(株)日立製作所中央研究所において行った研究と、大阪大学大学院情報科学研究科にて行った研究をあわせてまとめたものであります。理化学研究所岩木正哉博士、理化学研究所小林知洋博士、東京大学新野俊樹教授、名古屋大学田中信夫教授、京都大学倉田博基教授、工学院大学馬場則男教授、大阪大学鷹岡昭夫名誉教授、大阪大学大学院情報科学研究科御堂義博助教には研究遂行上、また本論文を纏めるに当たり、多大なるご指導とご助言を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

中央研究所において本研究の機会を与えて頂きました弊社研究開発グループ山田真治基礎研究センタ長、中央研究所の鈴木教洋前所長、小島啓二元所長、長我部信行元所長のご理解とご支援の賜物であり、ここに深く感謝いたします。この研究を遂行するにあたり、直接多大なるご指導を頂きました弊社中央研究所柿林博司氏、品田博之氏、齋藤和夫氏、山中俊明氏、梅村馨氏、兼堀恵一氏、三井泰裕氏、黒田勝廣氏、城石芳博氏、木村紳一郎氏、平井忠明氏に深く感謝いたします。また、本研究を共に遂行し、有益なご助言とご討論を頂きました弊社中央研究所の常田るり子氏、中村邦康氏(現・(株)日立ハイテクノロジーズ)、阿南義弘氏には特に深謝いたします。

(株)電子光学研究所大野輝昭氏、齋藤惣一氏、(株)AMTEK 陸川浩介氏、Bjorn Bergsten 氏、Alan Sandborg 氏、(株)日立ハイテクノロジーズ砂子沢成人氏、富田正弘氏、古津忠夫氏、田中弘之氏、市橋幹雄氏、宇佐見康継氏、二村和孝氏、(株)ルネサスエレクトロニクス朝山匡一郎氏、日立化成(株)石橋浩之氏、日立金属(株)中村良平氏、弊社中央研究所の比留間健之氏、勝山俊夫氏(現・東京大学)、矢沢正光氏、中谷亮一氏(現・大阪大学)、山本和弘氏(現・産業技術総合研究所)、中村敦氏、大西和弘氏(現・(株)ルネサスエレクトロニクス)、西田彰男氏、土屋龍太氏、辻和隆氏、牧島達男氏、福田宗行氏、富松聡氏、山岡正作氏、金友正文氏、山本立春氏、金子豊氏、菅谷昌和氏、鹿島秀夫氏、藤田実氏、福島喜久男氏には研究遂行上の多大なるご支援とご助言を頂きましたことを深く感謝いたします。

第4章で述べた3次元電子顕微鏡の研究開発は、1997年9月より5年計画で科学技術庁(現・文部科学省)の科学技術振興調整費知的基盤推進制度による委託研究「3次元電子顕微鏡の開発」で進められました。この場にて改めて御礼申し上げます。

最後になりましたが、本研究を進めるに当たりご指導、ご支援頂きました多くの皆様に改めて御礼申し上げます。

参考文献

第1章

- 1) 国立科学博物館 技術の系統化調査報告 Vol. 11, 2008 March, pp. 16-52.
- 2) M. Koguchi, H. Kakibayashi, M. Yazawa, K. Hiruma and T. Katsuyama, Crystal Structure Change of GaAs and InAs Whiskers from Zinc-Blende to Wurtzite Type, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 (1992) pp. 2061-2065.
- 3) M. Koguchi, H. Kakibayashi and R. Nakatani, Observation of Fe-Mn Oxidation Process Using Specimen Transfer Chamber and Ultrahigh-Vacuum Transmission Electron Microscope, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. 4814-4818.

第2章

- 2-1) O.L. Krivanek, P.E. Mooney, W.J. de Ruijter, G.Y. Fan, D.N. Bui, C.E. Meyer and M.L. Leber, 透過電子顕微鏡用スロースキャン CCD カメラ, 電子顕微鏡 Vol.27, No.2 (1992) pp. 170-180.
- 2-2) I. Daberkow I. Daberkow, K.H. Herrmann, L. Liu and W.D. Rau, Performance of electron image converters with YAG single-crystal screen and CCD sensor, Ultramicroscopy Vol. 38 (1991) pp. 215-223.
- 2-3) S. Kujawa and D. Krahl, Performance of a low-noise CCD camera adapted to a transmission electron microscope, Ultramicroscopy Vol. 46 (1992) pp. 395-403.
- 2-4) 辻和隆, アモルファス半導体におけるキャリア増倍現象とその応用, 応用物理 第 62 巻第 10 号 (1993) pp. 1002-1005.
- 2-5) H. Ishibashi, K. Shimizu, K. Susa and S. Kubota, Cerium doped GSO scintillators and its application to positron sensitive detectors, IEEE Trans. Nucl. Sci. Vol. 36, No. 1 (1989) pp. 170-172.
- 2-6) W.E van Eijk, Development of inorganic scintillators, Nucl. Instr. and Meth. A392 (1997) pp. 285-290.
- 2-7) I. Ito, H. Yamada, M. Yoshida, H. Fujii, G. Toda, H. Takeuchi and Y. Tsukuda, Hot Isostatic Pressed $Gd_2O_2S:Pr, Ce, F$ Translucent Scintillator Ceramics for X-ray Computed Tomography Detectors, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, No. 8 (1988) L1371-1373.
- 2-8) J.C. Dainty and R. Shaw, Image Science -principles, analysis and evaluation of photographic-type imaging processes, (1974) Academic Press (London).

- 2-9) 物理分析法総覧(日刊工業新聞社), 物理分析法講座第 I 講座, p39.
- 2-10) 高口雅成、柿林博司、辻和隆、田中弘之、砂子沢成人, 電子顕微鏡のTV撮像技術(2):ア
 バランシェ増倍型撮像管を用いる方法の検討, 電子顕微鏡 Vol. 33, No.1 (1998) pp.
 39-42.
- 2-11) C.R. Varney, D.T. Mackay, S.M. Reda and F.A.Selim, On the optical properties of undoped
 and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.
 45 (2012) 015103.
- 2-12) W. E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos and R. Vissor, Ce³⁺ doped inorganic scintillators,
 Nucl. Instru. and Meth. A348 (1994) pp. 546-550.
- 2-13) H. Suzuki, T.A. Tombrello, C.L. Melcher and J.S. Schweizer, UV and gamma-ray excited
 luminescence of cerium-doped rare earth oxyorthosilicates, Nucl. Instru and Meth. A320
 (1992) pp. 263-272.
- 2-14) V.V. Avdeichikov, I. Bergholt, M. Guttormsen, J.E. Taylor, L. Westerberg, B. Jakobsson, W.
 Klamra and Y.A. Murin, Light output and energy resolution of CsI, YAG, GSO, BGO and
 LSO scintillators for light ions, Nucl. Instru. and Meth. A349 (1994) pp. 216-224.
- 2-15) W.E. van Eijk et al., Nucl. Instru. and Meth. A392 (1997) 2185.
- 2-16) M. Ishi, M. Kobayashi, H. Ishibashi, S. Akiyama and C.L. Melcher, Research and
 development of Ce-doped GSO scintillation crystals, Proc. SPIE 2305, Gamma-Ray Detector
 Physics and Applications, Vol. 68 (September 21, 1994) pp. 68-79.
- 2-17) M. Koguchi, S. Isakozawa and M. Iwaki, Failure Analysis by new Scanning Transmission
 Electron Microscope HD-2000, The 199th Meeting of The Electrochemical Society
 (Washington DC), 2001, Abstract No. 326.

第3章

- 3-1) P. Penczek, M. Marko, K. Buttle and J. Frank, Double-tilt electron tomography,
 Ultramicroscopy Vol. 60 (1995) pp. 393-410.
- 3-2) C. J. Wilson, D. N. Mastronarde, B. McEwen and J. Frank, Measurement of Neuronal Surface
 Area Using High-Voltage Electron Microscope Tomography, Neuroimage Vol. 1 (1992) pp.
 11-22.
- 3-3) H. Kakibayashi, K. Nakamura, R. Tsuneta and Y. Mitsui, Atomic Species Analysis and
 Three-Dimensional Observation by High-Angle Hollow-Cone Dark-Field Transmission
 Electron Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) pp. 5032-5036.
- 3-4) M. Fukuda, S. Tomimatsu, K. Nakamura, M. Koguchi, H. Shichi and K. Umemura, A new FIB
 fabrication method for micropillar specimens for three-dimensional observation using
 scanning transmission electron microscopy, J. Electron Microsc. Vol. 53, No. 5 (2004) pp.
 479-483.

- 3-5) 梅村馨、富松聡、松島勝、大西毅、小池英巳, 電子顕微鏡用マイクロサンプリング技術の開発, 精密工学会誌第 68 巻第6号 (2002) pp.756-760.
- 3-6) M. Koguchi, H. Kakibayashi, R. Tsuneta, M. Yamaoka, T. Niino, N. Tanaka, K. Kase and M. Iwaki, Three-dimensional STEM for observing nanostructures, *J. Electron Microsc.* Vol. 50, No. 3 (2001) pp.235-241.
- 3-7) 柿林博司、岩木正哉、高口雅成、鍛示和利, 走査透過電子顕微鏡による微細構造の3次元観察と元素/化学結合状態マッピング先端技術, 日本応用磁気学会誌 Vol. 29, No. 4 (2005) pp. 374-381.
- 3-8) T. Kamino, T. Yaguchi, M. Konno, T. Ohnishi, and T. Ishitani, A method for multidirectional TEM observation of a specific site at atomic resolution, *J. Electron Microsc.* Vol. 53 (2004) pp. 583-588.
- 3-9) S. Ono, M. Yamane, H. Okushima, M. Koguchi, H. Shinada, H. Kakibayashi, F. Yano, T. Tsunomura, A. Nishida, and T. Mogami, Three-Dimensional Structure Analysis of Metal-Oxide-Insulator Field Effect Transistors with Different Electrical Properties by Scanning Transmission Electron Microscopy, *Appl. Phys. Express* Vol. 4 (2011) 066601.
- 3-10) S. Ono, M. Yamane, M. Ogasawara, A. Katakami, J. Yugami, M. Koguchi, H. Shinada, H. Kakibayashi, K. Ikeda and Y. Ohji, High-precision edge-roughness measurement of transistor gates using three-dimensional electron microscopy combined with marker-assisted image alignment, *Proc. of SPIE Advanced Lithography 2011*.
- 3-11) R. Tsuneta, H. Kashima, T. Iwane, K. Harada and M. Koguchi, Dual-axis 360° rotation specimen holder for analysis of three-dimensional magnetic structures, *Microscopy* Vol. 63, No. 6 (2014) pp. 469-473.
- 3-12) M. Koguchi, S. Isakozawa and M. Iwaki, Failure Analysis by new Scanning Transmission Electron Microscope HD-2000, The 199th Meeting of The Electrochemical Society (Washington DC), 2001, Abstract No. 326.
- 3-13) N. Tanaka, M. Koguchi, H. Kakibayashi, R. Tsuneta, K. Kase and M. Iwaki, THREE-DIMENSIONAL STEM FOR OBSERVING NANO-STRUCTURES, *Microsc. Microanal.* 7 (Suppl. 2: Proceedings) (2001) pp. 230-231.
- 3-14) S. Ono, M. Yamane, A. Katakami, J. Yugami, M. Koguchi, H. Shinada, H. Kakibayashi, K. Ikeda and Y. Ohji, Uniformity of High-k Layer in the Aggressively Scaled PMOS Metal Gate Stack Analyzed by Three-Dimensional STEM, 17th International Microscopy Congress (IMC17) (2010) M5.3.
- 3-15) S. Ono, M. Yamane, M. Ogasawara, A. Katakami, J. Yugami, M. Koguchi, H. Shinada, H. Kakibayashi, K. Ikeda and Y. Ohji, High-precision edge-roughness measurement of transistor gates using three-dimensional electron microscopy combined with marker-assisted image alignment, *Proc. of SPIE Advanced Lithography 2011* Vol. 7971 79710M-1/7.

- 3-16) R. Tsuneta, M. Ikeda, S. Ono, M. Yamane, A. Sugawara, M. Koguchi and K. Harada, Vector Field Tomography by Electron Holography, *Microsc. Microanal.* (suppl. 3), 2014, pp. 268-269.

第4章

- 4-1) G. A. Armstrong and C. K. Maiti, *Technology Computer Aided Design for Si, SiGe and GaAs Integrated Circuits* (The Institution of Engineering and Technology, London, 2007).
- 4-2) A. Erickson, L. Sadwick, G. Neubauer, J. Kopanski, D. Adderton, and M. Rogers, Quantitative scanning capacitance microscopy analysis of two-dimensional dopant concentrations at nanoscale dimensions, *J. Elec. Mat.*, Vol. 25, No. 2 (1996) pp. 301-304.
- 4-3) O. Jeandupeux, V. Marsico, A. Acovic, P. Fazan, H. Brune, and K. Kern, Use of scanning capacitance microscopy for controlling wafer processing, *Microelectron Reliab.* Vol. 42 (2002) pp. 225-231.
- 4-4) H. Edwards, D. Derro, A. Barr, J. Markert and A de Lozanne: Scanning capacitance spectroscopy, An analytical technique for pn-junction delineation in Si devices, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 72, No. 6 (1998) pp. 698-700.
- 4-5) H. Fukutome, T. Saiki, R. Nakamura, A. Usujima, and T. Aoyama, Direct Measurement of Offset Spacer Effect on Carrier Profiles in Sub-50nm p-Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistors, *J. Jpn. Appl. Phys.*, Vol. 45, No. 4B (2006) pp. 3133-3136.
- 4-6) L. Zhang, M. Katagiri, T. Ishikura, M. Wada, H. Miyazaki, D. Nishide, T. Matsumoto, N. Sakuma, A. Kajita and T. Sakai, Imaging and nanoprobng of graphene layers for interconnects by conductive atomic force microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics.* Vol. 54 (2015) 05EB02.
- 4-7) W.D. Rau, P. Schwander, F.H. Baumann, W. Hoppner, and A. Ourmazd, Two-Dimensional Mapping of the Electrostatic Potential in Transistors by Electron Holography, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 82, No. 12 (1999) pp. 2614-2617.
- 4-8) M.A. Gribelyuk, A.G. Domenicucci, P.A. Ronsheim, J.S. McMurray, and O. Gluschenkov, Application of electron holography to analysis of submicron structures, *J. Vac. Sci. Technol.* B 26 (2008) pp. 408-414.
- 4-9) R. Wagner, *Field-Ion Microscopy Crystals-growth, properties and applications* Vol. 6 (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- 4-10) M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington and G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- 4-11) K. Asayama, N. Hashikawa, K. Kajiwara, T. Yaguchi, M. Konno and H. Mori, Boron Observation in p-Type Silicon Device by Spherical Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope, *Applied Physics Express* Vol. 1 (2008) 074001.

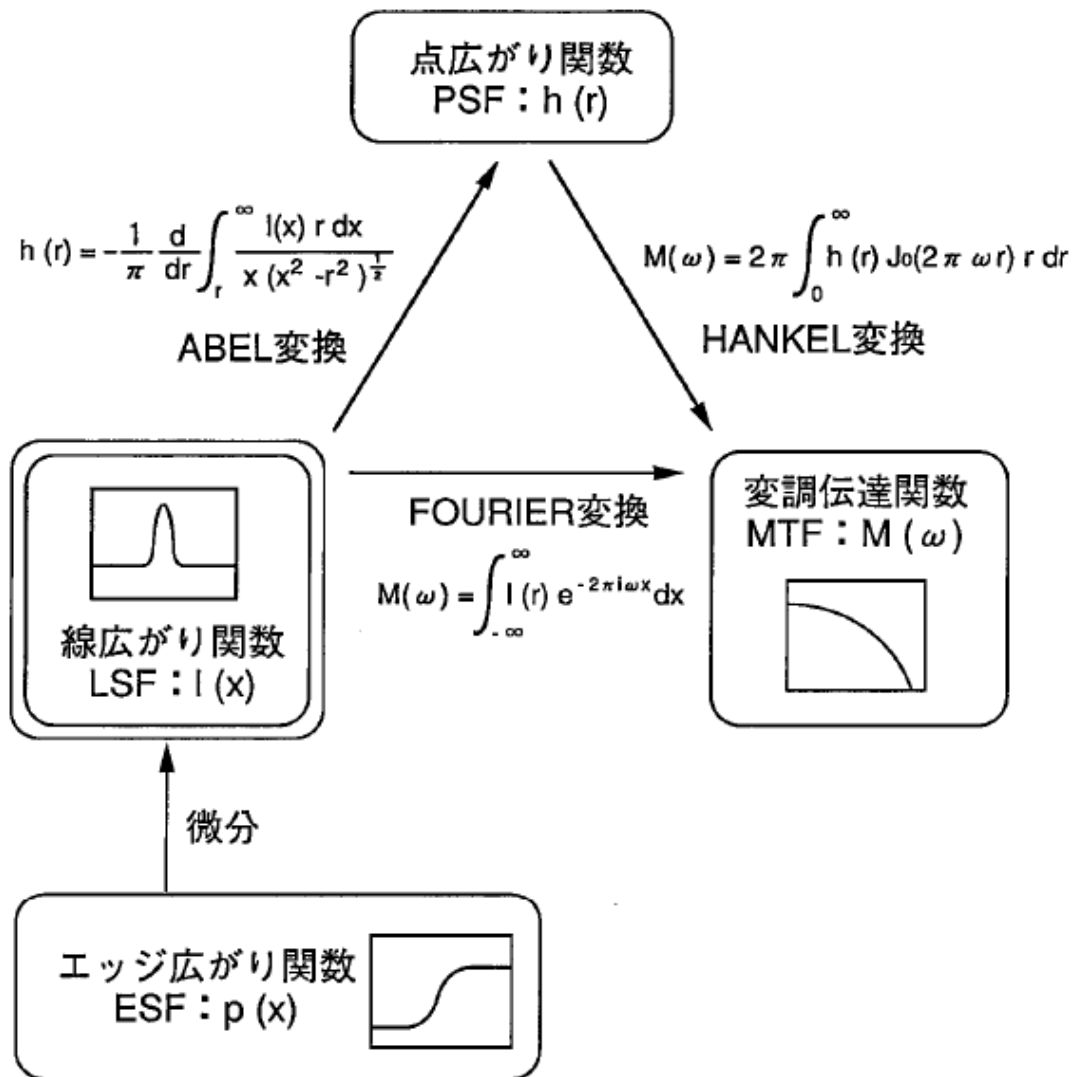
- 4-12) R. Tsuneta, M. Koguchi, K. Nakamura, and A. Nishida, A specimen-drift-free EDX mapping system in a STEM for observing two-dimensional profiles of low dose elements in fine semiconductor devices, *J. Electron Microsc.* Vol.51, No. 3 (2002) pp. 167-171.
- 4-13) M. Terauchi and M. Kawana: Soft-X-ray emission spectroscopy based on TEM—Toward a total electronic structure analysis, *Ultramicroscopy* Vol. 106 (2006) pp. 1069-1075.
- 4-14) N. Gao, B. Gallagher, D. Ackland, and D. Newbury, Improve X-ray Microanalysis in Variable-Pressure SEMs with Polycapillary X-ray Optics, *Microsc. Microanal.* Vol. 11, No. 2 (2005) pp. 402-403.
- 4-15) K. Kobayashi, H. Nakajima, T. Aoki, M. Kawamata, and T. Higuchi, High-Accuracy Subpixel Image Registration Based on Phase-Only Correlation, *ITE Technical Report* Vol. 20 No. 41 (1996) pp. 1-6.
- 4-16) D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., and J. I. Goldstein, *Principles of Analytical Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1986)
- 4-17) J. I. Goldstein, D. B. Williams, and C. E. Lyman, Current Problems in X-ray Emission Spectroscopy, *Ultramicroscopy* Vol. 28 (1989) pp. 56-60.
- 4-18) M. Koguchi, R. Tsuneta, Y. Anan, and K. Nakamae, Analytical electron microscope based on scanning transmission electron microscope with wavelength dispersive X-ray spectroscopy to realize highly sensitive elemental imaging especially for light elements, *Meas. Sci. Technol.* Vol. 28 (2017) 015904.

付録図

		現在の延長で技術開発必要				現在は解なし	
項目	年度	2011	2013	2015	2017	2019	2022
半導体	ノード方式	32nm 7 th ノード	22-16nm Fin-FET	16-14nm Fin-FET	微細化限界(2015) CNT,グラフェン,Spin	-	-
	評価課題	3D-LER/LWR Vth揺らぎ解析	Fin側壁3D形状 短チャネル解析	ゲート絶縁膜厚	不揮発性材料評価	TEM-GC	-
	評価仕様	3D形状<1nm	As,B感度0.1%@1nm	低ダメージ評価 (HV<80kV,0.1nm) 分析高感度化(0.03%単原子)		超高速イメージング (100個/日)	-
HDD	記録方式 ヘッド方式 記録密度	連続垂直 TMR 550Gb/in ²	連続垂直+SMR CPP-GMR 1.0Tb/in ²	TAR+SMR 近接場応用 1.6Tb/in ²	TAR+SMR 近接場応用 2.4Tb/in ²	TAR+BPM 近接場応用 4Tb/in ²	TAR+BPM 近接場応用 8Tb/in ²
	評価課題	保護膜・磁極酸化 粒径・多層膜構造	加工表面ダメージ ヘッド・媒体磁区		浮上面状態(凹凸) ヘッド・媒体磁区	潤滑面状態・熱歪み	
	評価仕様	形状:0.2nm 組成・状態:1nm/1% 磁区:5nm	形状:0.2nm 組成・状態:1nm/1% 磁区:5nm	形状:0.1nm 組成・状態:0.7nm/1% 磁区:3nm	形状:0.1nm 組成・状態:0.7nm/1% 磁区:2nm	形状:0.08nm 組成・状態:0.5nm/1% 磁区:2nm	形状:0.05nm 組成・状態:0.3nm/1% 磁区:1nm
磁石	製品構造 評価課題	焼結NdFeB(Dy<10%);保磁力維持 粒界偏析、界面格子配列		焼結NdFeB(Dy<5%);耐熱性向上 ドメイン配位構造@粒界		ナノドメインNd磁石;微粒子化(~10nm) 熱非平衡状態解析	
	評価仕様	磁区:3nm 組成:0.5nm	磁区:2nm 組成:0.4nm	磁区:1nm 組成:0.3nm		磁区:0.5nm 組成:0.2m	
環境対応 有機材料 再生細胞	主要製品	生分解性潤滑油&添加材 ナノドメイン材料・低損失潤滑剤		熱/赤外光変換機能断熱フィルム オレフィン・潤滑材料・耐腐食太陽電池封止材		熱/電変換機能断熱フィルム 電波吸収材(高周波化(THz、赤外))	
	評価課題	染色以高分子高コントラスト観察(位相制御:位相差<π/100) 樹脂劣化機構・分子結合状態(分光、EELS)				液相観察TEM(<1nm) 高分解能クライオ観察(<10k、1nm) 微弱機能性観察(位相差<π/10,000)	
環境触媒 (CO ₂)	CO ₂ 削減 方式	5% (4.2k π /t-OO ₂) 触媒(物理吸着)、CO ₂ 分離膜		10% (2k π /t-OO ₂) 化学吸着法		20% (1k π /t-OO ₂) 酵素・生体応用(化学固定)	
	評価課題	セオライト低ダメージ3D構造評価(<1nm) 触媒機能評価(内部電位、表面電子状態)		低ダメージ液相観察(<10nm)		低ダメージ液相観察(<10nm)	

項目	年度	2011	2013	2015	2017	2019	2022
Liイオン電池	製品性能	出力:3000W/kg エネルギー密度:100Wh/kg(EV走行)		出力:4000W/kg(4EV) エネルギー密度:150Wh/kg(EV走行15km)		出力:5000W/kg(鉄道) エネルギー密度:200Wh/kg(EV走行30km)	
	製品開発課題	低Co正極 表面改質黒鉛負極	電極SEI抑制 セラミックナノドメイン	Feリチウム系正極材、電解液難燃化		Mnリチウム系正極材、合金系負極材	
	評価課題	ナノドメイン (中性子、XPS)	SEI表面状態(EELS) Li/C分析(WDX)	電極機能性評価(中子、Li) In-situ反応セル観察(液相観察<1nm)		実電池セルによる充放電その場観察 (中性子、ナノX線CT)	
太陽電池	効率 発電コスト	10%(CIGS)-14%(Si) ~40 π /kWh		16%(CIGS)-20%(Si) ~20 π /kWh		20%(CIGS)-22%(Si) ~12 π /kWh	
	評価課題	狭ギャップナノドメインフォトン吸収 接合・キャリア分布計測(<10nm)		動作状態キャリア評価 大面積検査技術(<1sec/m ²)		量子ドット機能評価、高速検査	
革新デバイス (MEMS)	素子	超音波(医療)		モーションソリッド		ハイブリッド ドラッグデリバリー	
	評価課題	-		非破壊3D構造(高速走査X線CT、分解能<10nm) 動作状態での応力計測		界面機能発現メカニズム解析 (液相界面の電子状態、分解能<1nm)	
パワーデバイス	素子	HIGT(250-300A/cm ²)		Si系ホトHIGT(350A/cm ²) SiC-MOS(ハイブリッド)		7LSiC(400A/cm ²)	
	評価課題	結晶欠陥の3D分布 欠陥の偏析組成分析		接合・キャリア分布計測、熱応力計測 SiC用酸化膜プロセス評価		点・クラスター欠陥評価、欠陥偏析汚染評価	
レアメタル 代替材料	開発材料	Dy低減NdFeB磁石 Tb,Eu低減蛍光体(蛍光管) \rightarrow YCe		Pt低減車載・燃料電池用触媒(酸化物、C系)		7LSiC(400A/cm ²)	
	評価課題	遷移金属の高感度・高角度分析 粒界近傍酸化構造評価		コア・シェル構造・機能評価(3D電磁場構造)		重金属中の軽元素分析(3D)	
水資源 (淡水化・排水 浄化・資源)	製品・方式	イオン交換樹脂、UV処理		RO膜(逆浸透膜)、FO膜(正浸透膜)		LiLiなどの海中資源回収	
	評価課題	液固相界面の反応解析(無機物)		液固相界面の反応解析(有機物)		-	

付録図1 電子顕微鏡法に求められる材料・デバイス評価課題のロードマップ (p2)



	$h(r)$	$l(x)$	$M(\omega)$
ガウス型	$\frac{1}{2\pi k} \frac{1}{(1 + (\frac{r}{k})^2)^{1/2}}$	$\frac{1}{\pi k} \frac{1}{1 + (\frac{x}{k})^2}$	$e^{-2\pi k \omega}$
ローレンツ型	$\frac{1}{4k^2\pi} e^{-(r/2k)^2}$	$\frac{1}{2k\pi^{1/2}} e^{-(x/2k)^2}$	$e^{-(2\pi k \omega)^2}$

付録図2 線広がり関数と他の評価関数の関係 (p17)