

EDS トモグラフィーによる 三次元元素分布解析

青山 佳 敬*

1. はじめに

便利な日常の生活を支える工業製品の多くは電子制御された電化製品が担っている。これらの製品は持続可能な社会を目指す点からも高速化と省電力化が望まれている。電子デバイスの小型化と省電力化には半導体素子のピッチを小さくすることで達成されてきたが、現在はそれに加え半導体素子を三次元的に配置することにより更に集積化したCPUやメモリーなどの電子デバイスが開発されている⁽¹⁾⁽²⁾。従ってこれらの電子デバイス解析には透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による二次元のTEM像の観察では十分ではなく、三次元の構造解析手法が必要になっている。電子線トモグラフィー(Electron Tomography: ET)はTEMと計算機トモグラフィー(Computerized Tomography: CT)を組み合わせた三次元微細構造解析を行う手法である。この方法では試料ステージを傾斜させながらTEM像もしくはSTEM像を連続的に撮影し、得られた画像の連続傾斜シリーズを逆投影することで三次元構造を再構成することができる⁽³⁾。TEM/STEMトモグラフィーによって得られた三次元再構成像の分解能はサブナノスケールに達しており、半導体の三次元微細構造解析に適用されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。さらに近年ではETとエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS)を組み合わせて三次元の元素マップを得るEDSトモグラフィーが試みられている⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。本報告ではEDSトモグラフィーの詳細とその応用例を示すとともにEDSトモグラフィーが抱える課題について報告するものである。

2. EDS トモグラフィーの概要

EDSトモグラフィーは、TEM内に挿入された試料に対して試料を傾斜しながら元素マップを取得し、得られた二次

元の元素マップの連続傾斜シリーズに対してコンピューターを用いて再構成の計算をすることにより三次元の元素マップを得る手法である⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。EDSトモグラフィーは2000年代には既に報告されていたが、当時はSi(Li)検出器が使われており、検出器の大きさが限られていたため、検出感度が低くかつ信号処理速度も遅いため、EDSマップの連続傾斜シリーズを撮影するために長時間電子線を試料に照射する必要があった。そのため、電子線ダメージやコンタミネーションの影響が深刻で対象となる試料は限られていた。しかし近年、シリコンドリフト検出器(Silicon Drift Detector: SDD)が開発され信号処理速度が大幅に向上し、大面積の検出器も作製可能になったこと、またTEM内に複数のEDS検出器を導入することが可能になったことにより、Si(Li)検出器が使われていた時代に比べ現在は検出立体角が13~16倍ほどになり、高速にEDSマップが取得できるようになった⁽¹²⁾⁽¹³⁾。これにより金属や半導体材料などについてEDSトモグラフィーによる三次元元素マップを取得することが盛んに行われるようになってきた。しかしながら電子線照射に弱い生体試料やソフトマテリアルは依然としてEDSトモグラフィーによる解析を適用することは難しい状況にある。

3. EDS トモグラフィーの取得方法

EDSトモグラフィーによる三次元元素マップを得るまでには三つの工程を経なければならない。最初の工程は二次元の元素マップの連続傾斜シリーズを得ることである。高傾斜試料ホルダーに固定された試料をTEM内に搬送し、試料ステージを傾斜させながらEDSマップを取得する。このとき傾斜角度(θ)の範囲は ± 60 度~ ± 80 度に制限される。本来なら ± 90 度が望ましいのだが、薄膜に加工された通常のTEM試料の場合、高角(θ)に試料ステージを傾斜すると試料厚みは $1/\cos(\theta)$ 倍に厚くなり、TEM/STEM像もEDSマップも取得ができない。この取得できない角度範囲は高角側に存

* 日本電子株式会社 EM 事業ユニット EM アプリケーショングループ；副主査(〒196-0021 東京都昭島市武蔵野 3-1-2)
The Three Dimensional Elemental Analysis by Using EDS Tomography; Yoshitaka Aoyama*(JEOL Ltd., Tokyo)
Keywords: *electron tomography, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)*
2021年10月12日受理[doi:10.2320/materia.61.89]

在し楔型になるのでミッシングウェッジと呼ばれており、三次元再構成像に虚像を発生させる原因となる。電子線トモグラフィーでは、ミッシングウェッジを可能な限り小さくするために、高傾斜できる視野を選択することが重要である⁽¹⁴⁾。二次元の元素マップの連続傾斜シリーズの撮影は、トモグラフィー用自動取得ソフトウェアとEDSアナライザーソフトウェアを連携させることにより自動化されている。

図1は塗膜試料にEDSトモグラフィーを適用して自動で取得したEDSマップの連続傾斜シリーズの抜粋である。実際には傾斜角度範囲 ± 60 度、角度ステップ4度で取得しており、31枚のEDSマップの傾斜シリーズが元素種ごとに生成されたデータセットになっている。

二番目の工程は連続傾斜シリーズに対して位置合わせと三次元再構成の計算を行うことである。連続傾斜シリーズの取得時に三次元再構成したい対象物が常に画像の中心に来るようにレンズの偏向コイルを使って自動で位置合わせしてくれるが、この位置合わせ精度は高い分解能の三次元再構成像を得るためには十分でない。取得した連続傾斜シリーズに対して更に高精度の位置合わせを計算で行った後に三次元再構成の計算にかけることが一般的に行われている。EDSトモグラフィーの場合は、図1のようにSTEM像と元素種ごとの連続傾斜シリーズが複数出力されるので、バッチ処理によってすべての元素種の連続傾斜シリーズに対し、位置合わせを同一の条件で行い、一括で三次元再構成される。

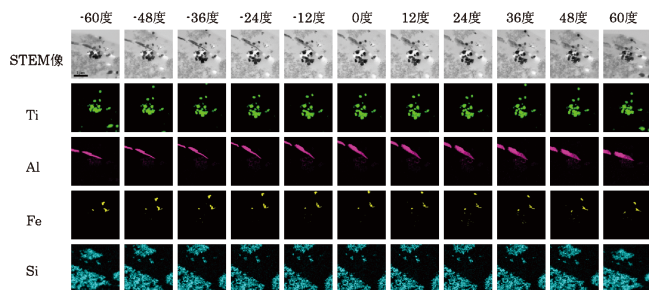


図1 傾斜角度範囲は ± 60 度、角度ステップは4度で撮影した塗膜試料のEDSマップの連続傾斜シリーズを12度ごとに抜粋した。スケールバーの長さは1 μm に対応している。(オンラインカラー)

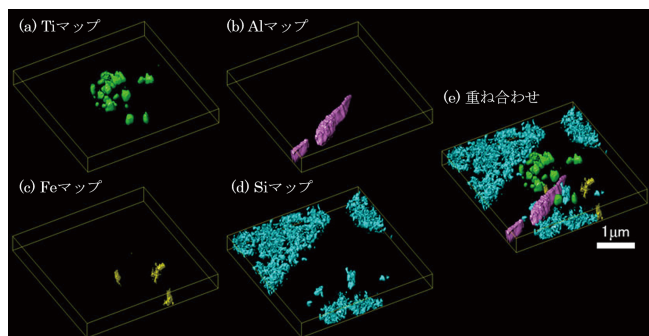


図2 塗膜試料の三次元元素マップ。(a) Tiマップ、(b) Alマップ、(c) Feマップ、(d) Siマップ、(e) 重ね合わせ(Ti, Al, Fe, Si)。(オンラインカラー)

三番目の工程は、再構成された元素種ごとの三次元データを三次元可視化ソフトウェアで重ね合わせて表示することである。図2(a)-(d)は塗膜試料の三次元元素マップであり、それぞれチタン・アルミニウム・鉄・シリカの分布を示している。それぞれの三次元元素マップのボリュームデータを重ね合わせて表示することで元素の分布が明瞭に理解できるようになる(図2(e))。

4. EDS トモグラフィーの適用例：半導体試料

三次元構造を持つ代表的なトライゲートの半導体 FinFET にEDSトモグラフィーを適用したアプリケーションを紹介する。FinFETはフィン状のシリコンチャンネルの上方と両側面の三面をゲートで囲った構造になっており、より細いチャンネルを実現できる構造であり、実用化されている多くの半導体素子に適用されている。

試料の加工は、まずウェハをダイヤモンドカッターで小片に加工し、機械研磨で薄片化した後、アルゴンイオンスパッタ装置を用いて薄膜に加工しTEM試料とした⁽¹⁵⁾。EDSマップの連続傾斜シリーズの取得は数時間かかるので電子線照射による試料表面のコンタミネーションの付着を防止するために、事前にグロー放電により試料表面をクリーニングしている。また位置合わせ用のマーカーとして金コロイドナノ粒子を試料上に散布している。用いた装置は冷陰極電界放出型電子銃と球面収差補正装置、二つの大面積SDD(158 mm^2)を装備した加速電圧300kVのTEM(JEM-ARM300F, JEOL Ltd.)である。SDDの立体角はそれぞれ1.106 sr, 1.108 srであり十分に早く取得できるシステムが構築されている⁽¹³⁾。試料ホルダーはEDSトモグラフィー用に開発した高傾斜分析ホルダーを用いており、 ± 70 度以上の高傾斜が可能でありながら先端が細く薄く設計されており試料から発生したX線を効率よく検出可能な構造をしている。FinFETを断面方向から観察したHAADF像が図3(a)である。HAADF像中の白色の粒子は連続傾斜シリーズの位置合わせ用に散布した5nm ϕ の金コロイドナノ粒子である。

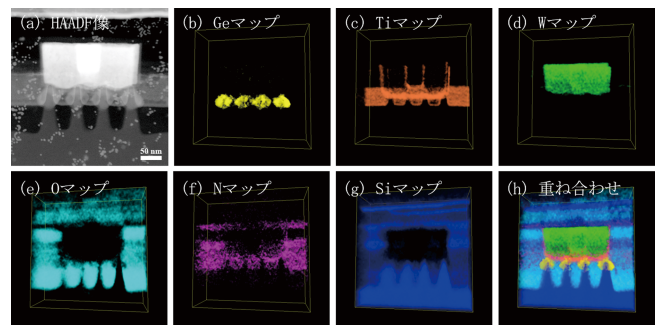


図3 FinFET試料のHAADF像(a)とその三次元元素マップ(b)-(h)。(b) Geマップ、(c) Tiマップ、(d) Wマップ、(e) Oマップ、(f) Nマップ、(g) Siマップ、(h) 三次元元素マップの重ね合わせ(Ge, Ti, W, O, N, Si)。(オンラインカラー)

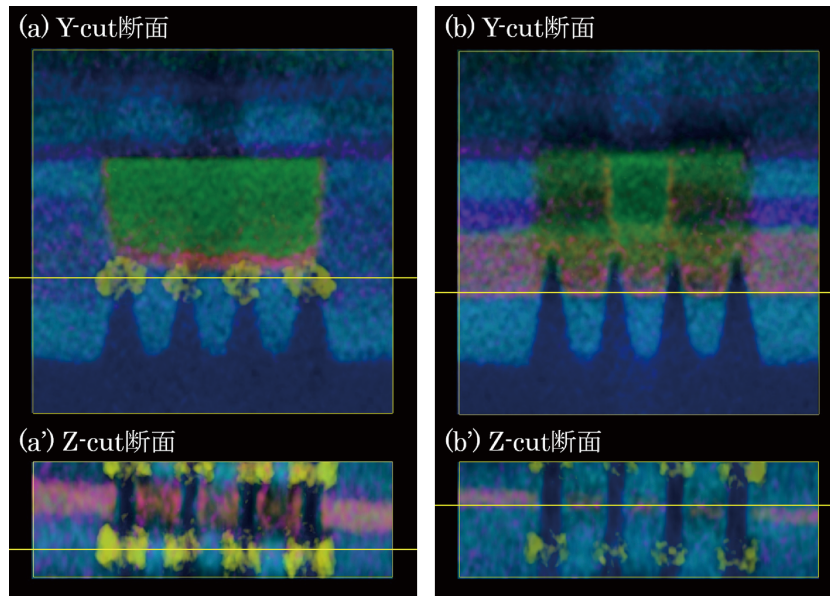


図4 FinFET 試料の三次元元素マップ. Si 基板の面に対して垂直な Z 方向から観察した再構成断面を (a') および (b') とする. (a') および (b') 中の黄色の直線で切り取った断面を観察した三次元元素マップをそれぞれ (a), (b) とする. (オンラインカラー)

この視野において傾斜角度範囲 ± 64 度、角度ステップ4度、計33枚のEDSマップの連続傾斜シリーズを取得した. 総取得時間は120分掛かった. 得られたEDSマップの連続傾斜シリーズを三次元再構成した三次元元素マップが図3(b)-(h)である. 絶縁膜であるNは軽元素のためSN比が低い, GeやTi, Wのマップは高いSN比を示しており, 構造を明確に捉えることができている. 図4には図3(h)で示したFinFETの三次元元素マップをいくつかの方向から切り出した断面を示す. 図4(a)はチャンネルに垂直なY-cut断面で, カットした位置は図4(a')のZ-cut断面の黄線で示してあるようにSi/Ge ストレッサーのある場所である. Si/Ge ストレッサーとはチャンネルを格子定数の大きなSi/Ge 混晶で挟んで, シリコンのチャンネルを圧縮し歪ませることでチャンネルのキャリア(この場合PMOSなのでホール)の移動度を向上させる構造である(移動度が向上するとスイッチング速度と消費電力が軽減されるので, 現在では殆どの半導体素子でこの構造が適用されている). 青色で示されたシリコンのフィン状のチャンネルを黄色で示されたSi/Ge ストレッサーが挟んで覆っている様子が捉えられている. 図4(b)はチャンネルのほぼ中央の断面である. チャンネルとゲート電極とその間の窒化膜, 酸化膜の元素分布が確認される.

5. EDS トモグラフィーの課題

EDS トモグラフィーは三次元の元素分布像を得る手法として非常に有効な手法であるが, 二つの大きな問題を抱えている. それを模式的に表したのが図5である. 球形の試料に対して電子線を走査した場合, EDS 検出器に近い側で発生

するX線は遮る物体がないため, そのままEDS 検出器に到達するが, EDS 検出器から遠い側に電子線を照射したときに発生するX線は試料自身の中を透過するため, 試料自身によって吸収されてしまう(図5(a)). これにより, 試料に含まれる元素の濃度と試料厚みが同じでも, EDS 検出器から遠い領域からのX線カウントは近い側より低下することになり, 逆投影の理論からはずれてしまうので, 三次元再構成像に虚像を形成する原因となる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. もう一つのEDS トモグラフィーをする上で注意しなければならないことは, 試料ホルダーや試料グリッドによる遮蔽の効果である(図5(b)). ゴニオステージを傾斜させながらEDSマップを取得していくので, 特定の傾斜角度のときにEDS 検出器が試料ホルダーや試料グリッドの陰になってしまい, 発生した特性X線が遮蔽されることになる. この遮蔽の効果も三次元再

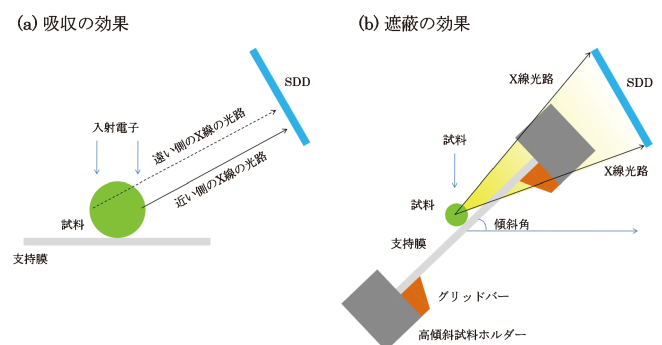


図5 EDS トモグラフィーにおける虚像を作り出す原因を示す模式図. (a) 入射電子線によって発生した特性X線はSDDに到達する前に試料自身に吸収されてしまう. (b) X軸傾斜時に試料とSDDの間に試料ホルダーが入り, 特性X線を遮ってしまう. (オンラインカラー)

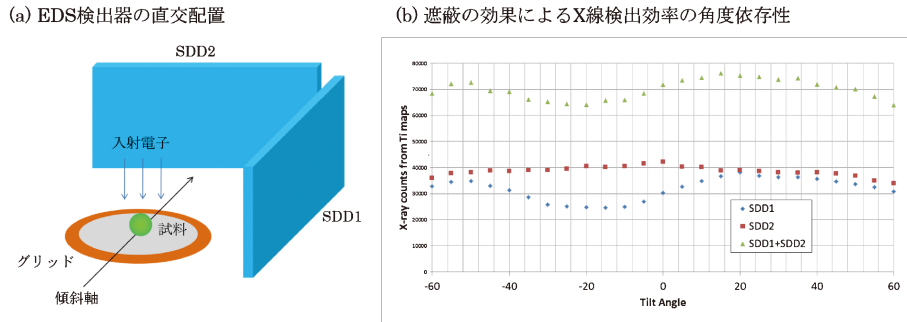


図6 (a) 直交配置型 EDS システムの模式図. 傾斜軸の右側に SDD1, 傾斜軸上に SDD2 がそれぞれ直交して配置されている. (b) 直交配置型 EDS システムでチタン粒子の元素マップを取得したときの X 線検出効率の角度依存性. SDD1 は -20 度付近で X 線量が大きく落ち込んでいるのに対し, SDD2 はどの角度でも比較的均一な X 線量になっており, 遮蔽の効果の影響が少ない. (オンラインカラー)

構成像に虚像を形成する原因となるが, 撮影方法や試料の形状を最適化することで大幅に低減することが可能である. EDS 検出器が試料ホルダーの右側と軸上に配置された直交配置型 EDS システム(図 6(a))の TEM を用いて酸化チタンの粒子の X 線カウントを傾斜角度を変えて測定した結果が図 6(b)である. 試料ホルダーの右側に配置した EDS 検出器(SDD1)は -20 度付近に傾斜したときに図 2(b)のように試料ホルダーが陰になり, X 線カウントが低下している. 一方, 傾斜軸上に配置した EDS 検出器(SDD2)は ± 60 度の範囲ではほぼ一定の X 線カウントを示している. つまり直交配置型 EDS システムの場合は傾斜軸上に配置された EDS 検出器(SDD2)のみを用いることによって遮蔽の効果を低減できる(図 7(a)). また EDS 検出器が試料ホルダーに対して左右両側に配置された対向配置型 EDS システム(図 7(b))の場合は, プラス側(右側)に傾斜したときは右側の EDS 検出器(SDD1)のみを, マイナス側(左側)に傾斜したときは左側の EDS 検出器(SDD2)のみを使用することにより遮蔽の効果を

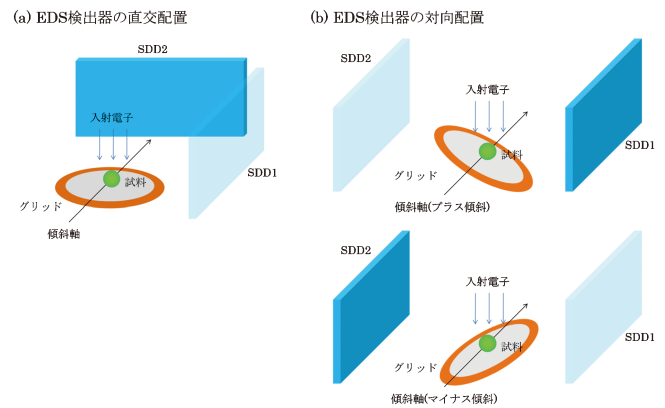


図7 EDS 検出器が直交して配置されている場合, 傾斜軸上に配置された SDD2 のみを使用することで遮蔽の効果が除去できる (a). 一方, 対向に配置されている場合は, 右に傾けたときは右の SDD1 を, 左に傾けたときは左の SDD2 を使用することで遮蔽の効果を除去できる (b). (オンラインカラー)

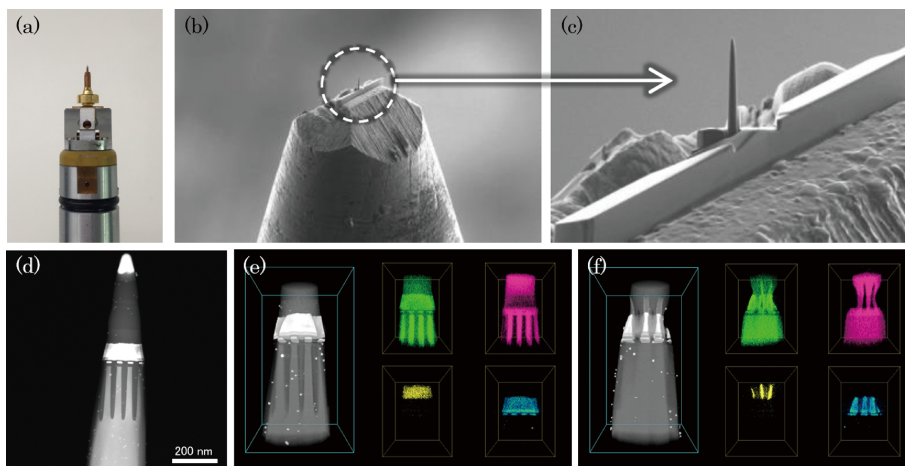


図8 棒状に加工された半導体試料の EDS トモグラフィーの適用例. アトムプローブホルダー (a) の先端に試料ブロックを設置し, FIB で棒状に加工することで棒状試料を作製する (b), (c). 棒状に加工された NAND フラッシュメモリの HADF 像 (d) で示された領域に対して EDS トモグラフィーを適用し三次元元素マップを取得した. 三次元元素マップ (e) は電子線入射方向である Z 方向, (f) は Y 方向からそれぞれ観察している. ミッシングウェッジのない三次元元素マップが得られている. (オンラインカラー)

低減できる. また, イオンビーム試料作製装置(Focused Ion Beam: FIB)で棒状に試料を加工することができれば遮蔽の効果は大幅に低減させることができる. 図8は棒状に加工した半導体試料にEDS トモグラフィーを適用した例である. 棒状試料専用の試料ホルダー(図8(a))の先端にNANDフラッシュメモリの試料ブロックを設置し, FIBで加工して得られた棒状試料が図8(b)-(c)である. この試料をTEMに搬送して±90度の傾斜角度範囲でEDSマップの連続傾斜シリーズを撮影し得られた三次元元素マップが図8(e)-(f)である. 図8(e)は電子線入射方向であるZ方向, 図8(f)はY方向から観察している. 傾斜角度制限がないためミッシングウェッジによる三次元再構成像に虚像がなく, 遮蔽の効果も低減された高品質の三次元元素マップが得られていることがわかる. 棒状に試料を加工することはEDS トモグラフィーでは非常に有効である.

6. ま と め

EDS トモグラフィーは非破壊でナノスケールの三次元元素マップを得る有効な手法であり, 半導体の三次元構造解析に適用されている. EDS トモグラフィーはデータ取得時に試料ステージを傾斜するので, 試料から発生するX線がグリッドバーや試料ホルダーに遮蔽されてしまう場合がある. これは三次元元素マップに虚像を生む原因となる. 使用するEDS検出器や試料形状を最適化することで遮蔽の効果は低減することは可能である. 試料自身によってX線が吸収される効果は同様に虚像を生む原因となる.

文 献

(1) D. Hisamoto, W. C. Lee, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, K. Asano, T. J. King, J. Bokor and C. Hu: IEDM

Tech. Dig., (1998), 1032-1034.

- (2) H. Tanaka, M. Kido, K. Yahashi, M. Oomura, R. Katsumata, M. Kito, Y. Fukuzumi, M. Sato, Y. Nagata and Y. Matsuoka: Proceedings of the Symposium on VLSI Technology, (2007), 12-14.
- (3) A. M. Cormack: J. Appl. Phys., **35**(1964), 2908-2913.
- (4) M. Hayashida, L. Gunawan, M. Malac, C. Pawlowicz and M. Couillard: Microsc. Microanal., **21**(2015), 1609-1610.
- (5) B. Fu, M. Gribelyuk, L. Dumas, C. Fang, N. LaManque, L. Hodgkins and E. Chen: Microsc. Microanal., **22**(2016), 326-327.
- (6) K. Lepinay, F. Lorut, R. Pantel and T. Epicier: Micron, **47**(2013), 43-49.
- (7) P. Burdet, J. Vannod, A. Hessler-Wyser, M. Rappaz and M. Cantoni: Acta Mater., **61**(2013), 3090-3098.
- (8) A. Genc, L. Kovarik, M. Gu, H. Cheng, P. Plachinda, L. Pullan, B. Freitag and C. Wang: Ultramicroscopy, **131**(2013), 24-32.
- (9) B. Goris, L. Polavarapu, S. Bals, G. Van Tendeloo and L. Liz-Marzan: Nano Lett., **14**(2014), 3220-3226.
- (10) G. Möbus, R. Doole and B. Inkson: Ultramicroscopy, **96**(2003), 433-451.
- (11) Z. Saghi, X. Xu, Y. Peng, B. Inkson and G. Mobus: Appl. Phys. Lett., **91**(2007), 251906.
- (12) L. Strueder, P. Lechner and P. Leutenegger: Naturwissenschaften, **85**(1998), 539-543.
- (13) I. Ohnishi, K. Miyatake, Y. Jimbo, Y. Iwasawa, M. Morita, T. Sasaki, H. Sawada and E. Okunishi: Proceedings of Microscopy & Microanalysis 2016, **22**(2016), 318-319.
- (14) A. Yasuhara: JEOL News, **40**(2005), 46-49.
- (15) C. S. M. Yeoh, D. Rossouw, Z. Saghi, P. Burdet, R. K. Leary and P. A. Midgley: Microsc. Microanal., **21**(2015), 759-764.
- (16) Pierre Burdet, Z. Saghi, A. N. Filippin, A. Borrás and P. A. Midgley: Ultramicroscopy, **160**(2016), 118-129.



青山佳敬

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2005年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了

2005年 日本電子株式会社入社

2005年 財団法人化学技術戦略推進機構

2008年 日本電子株式会社帰任

専門分野: 材料物性学

©TEMを用いたアプリケーション開発に従事. 電子

線トモグラフィーやMicroED/3DEDを主に担当.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★