

3次元アトムプローブを用いた化合物半導体及び銅合金の解析

Analysis of Compound Semiconductor and Copper Alloy Using Three-Dimensional Atom Probe

佐々木 宏和^{*1}
Hirokazu Sasaki

埋橋 淳^{*2}
Jun Uzuhashi

松田 竹善^{*1}
Takeyoshi Matsuda

大久保 忠勝^{*2}
Tadakatsu Ohkubo

〈概要〉

3次元アトムプローブを用いて化合物半導体中のドーパント及び銅合金の析出相の解析を行った。半導体解析において、本手法を活用すれば、ナノスケールでドーパント分布を可視化することが可能である。また、銅合金の解析においては、数ナノメートルの析出相の形状、大きさ、組成を3次元で解析することができる。

1. はじめに

光通信製品に用いられている化合物半導体デバイスを開発・製造するうえで、設計通りに作製されているか否かを確認することは必要不可欠である。半導体デバイス構造を高倍率で観察する手法としては、TEM(透過型電子顕微鏡法: Transmission Electron Microscopy)が汎用的に用いられており、研究開発のみならず、製品管理でも活用されている。一方、半導体デバイスの電気的特性を制御する微量不純物であるドーパントをナノスケールで解析する手法が望まれている。しかし、通常、TEM-EDX(エネルギー分散型X線分光法: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)では、検出感度の制約から0.01 atom%以下のドーパントを分析することは困難である。

銅合金においては、要求される特性として、強度、電気伝導性、熱伝導性、加工性などがある。このような要求特性を満たす銅合金の1つにCu-Ni-Si合金があり、熱処理により銅母相中にNi-Si系化合物が微細分散する事で強度が向上する事が知られている。このCu-Ni-Si合金はコルソン合金と呼ばれ、高強度及び高導電性を両立する。現在では、様々な添加剤を付加し特性を向上させた多様なCu-Ni-Si合金が開発され、スマートフォンなどの電子機器に多く使用され、現在の生活に欠かせない金属材料となっている。このCu-Ni-Si合金の特性向上には、Ni-Si系析出相の構造を最適化することが重要であり、この析出相の形状・大きさなどを把握する必要がある。

これら、化合物半導体中のドーパントと銅合金の析出相をナノスケールで3次元解析可能な手法が、3DAP(3次元アトムプローブ: Three-Dimensional Atom Probe)である。3DAPはTEMのように汎用性が高い手法ではないが、適切に用いることにより、TEMでは得ることが困難な解析結果を得ることが

でき、新しい半導体デバイスや銅合金の開発に活用することが可能である。

2. 3次元アトムプローブ

2.1 3DAP法の母体技術「電界イオン顕微鏡」

3次元アトムプローブ法(Three-Dimensional Atom Probeを略して「3DAP」、または「Atom Probe Tomography: APT」とも呼称される)は、曲率半径~50 nm程度の針状試料に高電圧を印加し、電圧パルスもしくはレーザーパルスをトリガとし、最表面からイオン化される原子の質量と位置を同時計測することにより、200万倍程度の倍率で原子分布を3次元に可視化できるユニークな手法である^{1)~5)}。分析可能なボリュームは最大でも1 μmまでに限定されるが、原子面を分解できるほどの高い空間分解能や0.001 atom%前後の高い検出感度を持つため、微量添加元素が材料やデバイスの機能性に与えるメカニズムの解明に寄与する。3DAP法の原理を理解する上で、母体技術であるFIM(電界イオン顕微鏡: Field Ion Microscopy)は避けて通れないので、最初にFIMについて説明する。先鋭に尖らせた針に高電圧を印加すると、針状試料の先端部分には高い電界がかかる。曲率半径 r の針に電圧 V をかけた際に針先端の表面にかかる電界 F は

$$F=V/kr \quad (1)$$

である^{1)~5)}。 k は試料形状や電極との距離に依存する定数であり、通常は2~10である⁵⁾。高電界のかかった表面で起きる主たる現象が①「電界放射(field emission)」、②「電界イオン化(field ionization)」、③「電界蒸発(field evaporation)」の3つである。「電界放射」は「負」の電界を試料表面にかけたときに発生する現象である。針状試料に高電圧をかけると先端表面に高い電界がかかることになり、電子のトンネリング現象によって電子放出が起こる。放出された電子を蛍光板で観察できるようにしたのがFEM(電界放射顕微鏡: Field Emission Microscopy)

^{*1} 研究開発本部 サステナブルテクノロジー研究所

^{*2} 物質・材料研究機構(NIMS)

であり、電界放射現象はSEM(走査型電子顕微鏡:Scanning Electron Microscopy)やTEMの電子源としても用いられている^{6),7)}。逆に「正」の電界をかけた場合には、「電界イオン化」「電界蒸発」と呼ばれる現象が起きる^{1)~5),8)}。この現象を観察できるようにしたのがFIM(電界イオン顕微鏡:Field Ion Microscopy)である。1951年にペンシルバニア州立大学のE.W. Mueller 博士により発明され、これにより人類は初めて原子の像を観察した⁸⁾。図1にFIMの模式図と実際のFIM装置で観察したタングステン針のFIM像を示した。真空チャンバ内にて、数10 Kに冷却した針状試料に正の電圧をかけ、その際にヘリウムやネオンなどのイメージングガスを 10^{-3} Pa程度導入する。イメージングガス原子が高電界のかかった針状試料表面に引き寄せられ、冷却された試料表面で運動エネルギーを失いながら、跳ね返される。イメージングガス原子は、何度も跳ね返されながら、冷却により運動エネルギーを失い、表面から一定の距離に達した時に、電子をトンネリングにより失いイオン化する。これらのイオンは試料表面と蛍光スクリーン間の電界によって加速され、蛍光スクリーンに衝突し輝点が観察される。ただしその輝度は著しく低いため蛍光スクリーンの前にMCP(マイクロチャンネルプレート:Micro-Channel Plate)という荷電粒子増幅装置を設置し、それを通すことで、蛍光板で輝点として観察される、という原理である。

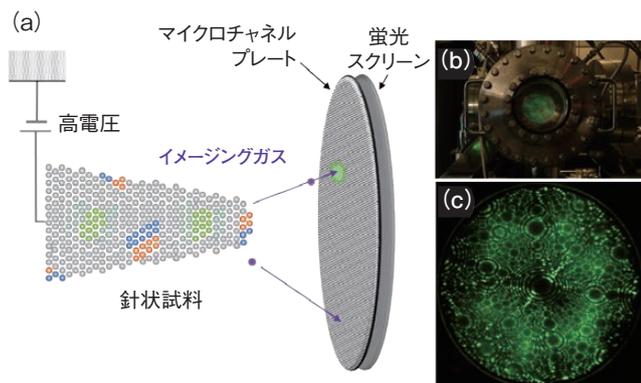


図1 (a) FIM原理の模式図, (b) 実際のFIM観察装置, (c) タングステン針のFIM像
 (a) Schematic diagram of the FIM principle, (b) actual FIM observation device, and (c) FIM image of a tungsten needle.

電界によって加速されたイメージングガス原子は、式(2)で表される倍率MでMCPに衝突する。

$$M = \frac{kD}{r} \quad (2)$$

Dは試料とMCPの距離、rは曲率半径、kは補正項であり、曲率半径50 nmの針状試料の場合には5 kVの電圧印加で 5×10^{10} V/m程度の電界が試料表面にかかり、Dが10 cmの場合には 2×10^6 倍程度(200万倍)になる。なお、FIMはレンズを一切用いないので、収差や振動などの影響も受けにくい。まず、ここまでが「電界イオン化(field ionization)」と呼ばれる現象である。さらに、針状試料に高い電圧をかけていくと「電界蒸発(field evaporation)」と呼ばれる現象が起きる。これは試料表面の原子そのものがイオン化される現象である。この電界蒸発現象下において、試料表面からイオン化され飛びだした原子

の位置(x, y)を二次元検出器で記録し、かつ表面から飛びだしてから観測されるまでのTOF(飛行時間:Time-Of-Flight)から原子の種類を同定できるようにしたものが、次に説明する3DAP法である^{1)~5)}。

2.2 3DAP法の原理

3DAPは大別して「電圧パルス型」と「レーザパルス型」が存在するが、図2に示すのはレーザパルス補助型3DAPの模式図である³⁾。「電圧パルス型」と「レーザパルス型」の違いは、原子がイオン化(電界蒸発)させるトリガとして電圧パルスを用いるか、レーザパルスを用いるか、の違いであり、電界蒸発が発現する閾値よりも低い高電圧を印加しておき、パルスを当てた瞬間に電界蒸発が起こるようにし、イオンの飛行時間を測定する。イオンは針状試料から検出器表面に投影されて検出されるため、式(2)で述べたように投影倍率は200万倍程度になり、位置分解能はサブnmである。原子を試料表面から1個1個イオン化する電界蒸発を継続的に引き起こすことで蒸発して検出される順番が位置情報(z)となり、原子の位置と種類を3次元的に解析可能となる。飛行時間から原子の種類を同定するには、次のように行う。すなわち、ニュートン力学における運動エネルギーの公式で与えられる $\frac{1}{2}mv^2$ において、運動する物質の質量であるmは原子(イオン)の質量であり、速度vは飛行時間tと飛行距離(針状試料と検出器の距離)Dから算出できる。また運動エネルギーはeをイオンの電荷、nをその価数、イオン化される際のポテンシャルをVとすると、

$$\frac{1}{2}mv^2 = enV \quad (3)$$

という関係が成り立つので、質量電荷比(mass-to-charge ratio)は

$$\frac{m}{n} = 2eV \left(\frac{t}{D}\right)^2 \quad (4)$$

となる。これにより原子の種類が同定できる^{1)~5)}。

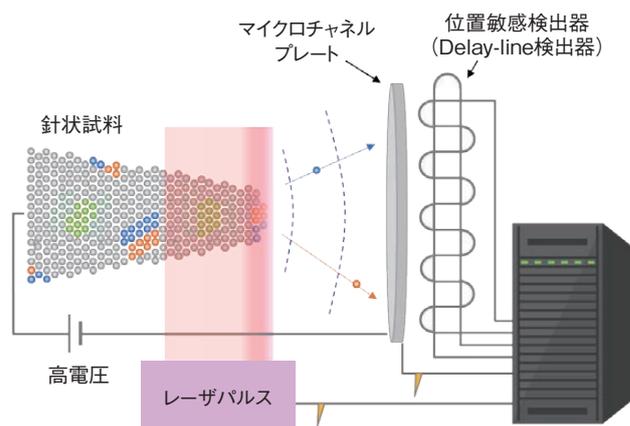


図2 レーザパルス補助型3DAPの模式図
 Schematic diagram of laser pulse-assisted 3DAP.

2.3 3DAP法の応用範囲の拡大

約20年前までは電圧パルス型3DAP装置が主流であったが、電圧パルス型にはいくつかの課題があった。電圧パルス型では、静電界にナノ秒電圧パルスを針状試料に加えて電界蒸発による原子のイオン化を行うため、試料に導電性が必要であることから、解析対象は主に金属材料に限られていた。さらに、一般には知られていなかったが、金属材料であっても3DAP測定中の頻

繁な試料破壊という問題が、3DAP研究者のあいだでは共通認識として存在していた。試料破壊は電界応力によって引き起こされると考えられているが、3DAP分析中の試料破壊という課題から「取得したい3次元原子マップが得られない」「非常に限られた狭い領域からのデータしか得られない」という問題が導電性のある材料系に対してもあった。そこで考案されたのがレーザーパルスによって電界蒸発を誘発させる3DAPである。世界各国の3DAP研究グループがそれぞれ開発に取り組んでいたが、物質・材料研究機構(NIMS)の研究グループは図3に示す独自開発3DAPにおいて、赤外フェムト秒レーザーの波長を紫外域(UV)へ短波長化することで、世界で初めて絶縁体バルクの3DAP解析に成功した⁹⁾。なお、ルーアン大学でもほぼ同時期にUVレーザーパルス型3DAPによる絶縁体バルクの解析に成功している。以降、3DAP解析の対象とする材料が金属材料だけでなく、半導体・絶縁体へと急速に広がっていききっかけとなり、3DAPは、軽元素を含む全ての元素の同定と位置決定ができる唯一の分析手法である上、検出感度も高いため、近年では材料開発の現場においてのみならず、地質学や鉱物学、生物学などの幅広い分野でも、パワフルかつユニークなツールとして威力を発揮している^{3), 10)}。

2.4 FIB-SEMによる3DAP試料作製技術の確立

3DAPはレーザーパルス型の登場によって、その応用範囲が劇的に広がったが、半導体や絶縁体、またはデバイスや粒界、異相界面などの任意領域からの針状試料作製には、FIB(集束イオンビーム:Focused Ion Beam)による微細加工技術、及び2000年前後から商用化されたSEMと複合したFIB-SEMによる

針状試料作製技術もまた、3DAPの分析対象を大きく広げた主因のひとつである^{4), 5), 10)}。従来は機械研磨と電解研磨を用いて3DAP分析用の針状試料に加工しており、試料作製には膨大な時間と集中力を要する上、成功率も決して高くはなかった。FIB-SEMによる3DAP試料作製は図4に示すように、最初にFIB-CVD(化学気相成長:Chemical Vapor Deposition)によって保護膜を対象試料にデポジションし、周辺をミリング加工により削り取る。FIB-SEMの真空チャンバ内に搭載されているマイクロマンニピュレータを用いてリフトアウトし、支持ピラーの上に乗せた後、環状FIBミリングによって先端曲率半径50 nm程度の針状に加工する。FIB-SEMではSEM観察を行いながらFIBミリングが可能のため、これにより任意領域からの試料作製も容易になり、また試料作製そのもののスループットも劇的に向上した。

2.5 相補的TEM/3DAP解析手法

前節で述べたように3DAPの適用範囲は広がってきている。しかしながら、3DAPでは分析可能領域が限定されていることや、その検出効率(イオン化する全原子の中で検出できる原子の割合)が最大でも80%程度ということや、空間分解能の制約から、結晶構造や欠陥種を同定することが困難であるため、TEMにより結晶構造や欠陥の種類を同定し、3DAPでは微量添加元素の3次元分布を解明するといったように、TEMと3DAPを相補的に用いた分析を実施することで、精緻なナノ組織解析が可能になる^{12), 13)}。よって3DAP法の限界も十分に理解した上で、TEMやSEMなどの他手法も用いて幅広いスケールで組織解析を実施することが重要である。

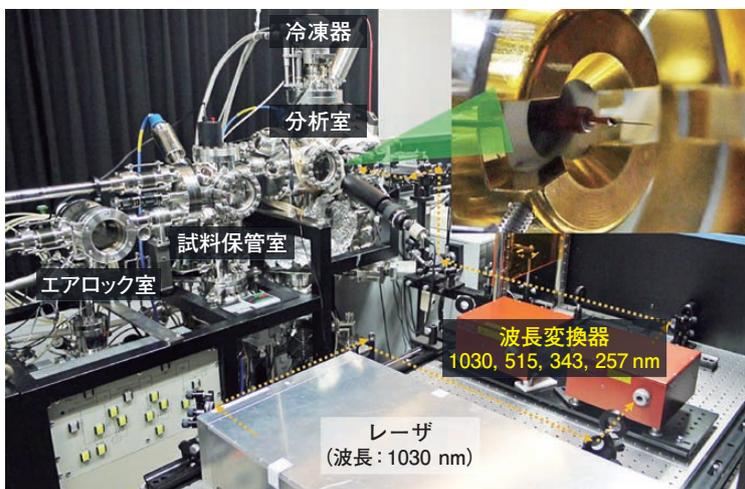


図3 物質・材料研究機構(NIMS)独自開発レーザーパルス補助型3DAP Laser pulse-assisted 3DAP developed independently by the National Institute for Materials Science (NIMS).

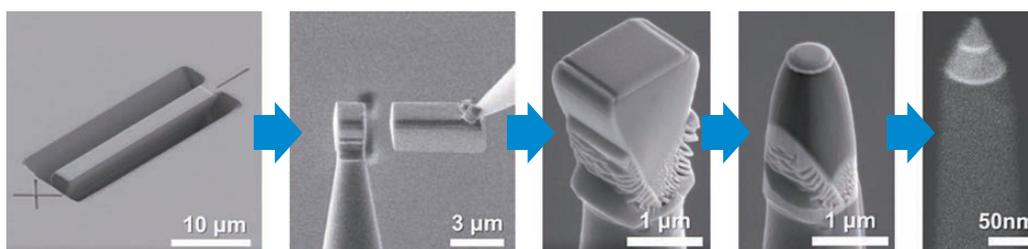


図4 FIB-SEMによる3DAP試料作製の手順(すべてFIB加工中のSEM像) Procedure for preparing 3DAP samples using FIB-SEM (all SEM images are during FIB processing).

3. 化合物半導体中のドーパント解析

3.1 半導体ドーパント解析における3DAPの位置づけ

半導体中のドーパント評価で一般的に用いられる手法はD-SIMS(ダイナミック二次イオン質量分析法: Dynamic Secondary Ion Mass Spectrometry)である。D-SIMSは、試料表面に一次イオンを連続的に照射し、スパッタリング現象で放出される二次イオンを断続的に質量分離・検出することにより、試料表面から試料内部(深さ方向)に対する元素分布を評価する表面分析法である。D-SIMSの検出感度は非常に高く、マトリックス(試料母体)とドーパントの組み合わせにも依存するが、およそ 10^{14} cm⁻³までのドーパント濃度の評価が可能であるため、半導体デバイスの開発現場では必要不可欠な分析手法となっている。このD-SIMSは、主に深さ方向分析で用いられ、薄膜の深さ方向へのドーパント分布評価に適している。また、数ミクロンから数百ミクロンスケールの2次元分布は計測可能であるが、ナノスケールの2次元分布評価は困難である。

半導体では、活性化したドーパントによりpn接合などの電位差や電界が形成される。これら電位差や電界は、TEMの様々な手法によってナノスケールで解析できる。例えば、電子線ホログラフィでは透過電子の位相差が電位差に対応し¹⁴⁾、DPC(微分位相コントラスト: Differential Phase Contrast)-STEM(走査型透過電子顕微鏡法: Scanning Transmission Electron Microscopy)では透過電子の偏向が電界の強さに対応する¹⁵⁾。ただしドーパント種の特定は難しい。

実際のデバイス評価においては、電子ホログラフィやDPC-STEMなどのTEMによる電位・電界評価に加えて、ナノスケールでドーパントを直接計測する手法が望まれている。半導体デバイスでは複数のドーパントが使用されるが、例えば、設計では意図しない電位・電界構造がデバイス中に形成された場合、どのドーパントがどのように分布しているのかナノスケールで解析する必要がある。その情報を手掛かりに半導体製造プロセスが最適化され、デバイスの品質改善が行われる。このような解析ニーズをふまえると、ナノスケールの空間分解能でドーパントを評価できる3DAPが有力な手法である。そこで、本研究では、半導体レーザなどに用いられるGaAs半導体中のドーパントをナノスケールで解析するための基礎研究を行った。

3.2 測定試料

化合物半導体のモデル試料を作製し、ドーパント解析の検討を行った。GaAsのpn接合を作製し、p領域とn領域それぞれでドーパント濃度を変化させた。変化の幅は、 10^{15} cm⁻³から 10^{19} cm⁻³であり、ドーパントを200 nm長で一桁ずつ変化させた。使用したドーパントは、n領域はSiであり、p領域はZnである。図5にモデル試料の構造とSIMS結果を示す。なお、この試料は、TEMの様々な手法による電位・電界解析研究に用いられた。電子線ホログラフィ¹⁴⁾、ローレンツ顕微鏡¹⁴⁾、DPC-STEM¹⁵⁾、回折顕微法¹⁶⁾、Shadow法¹⁷⁾、電子線タイコグラフィ¹⁸⁾を用いたpn接合解析の基礎研究のために、多数の研究機関に配布され、電子顕微鏡学の発展に活用された試料である。

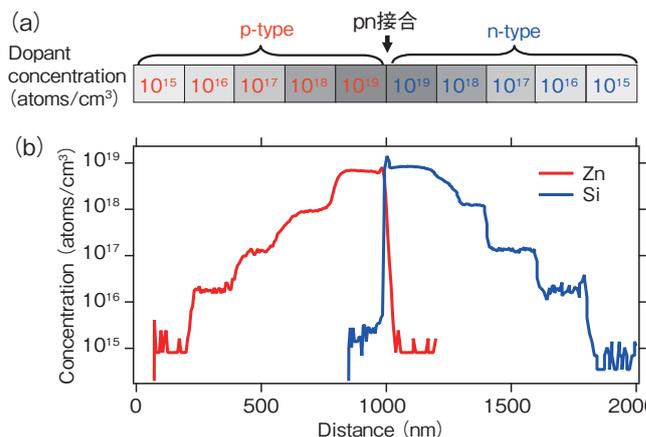


図5 (a) GaAsモデル試料の模式図、(b) SIMSによるZnとSiのドーパントプロファイル
(a) Schematic diagram of GaAs model sample, (b) SIMS dopant profiles of Zn and Si.

3.3 3DAPによるドーパント解析結果

3DAP装置は、高い空間分解能・高検出効率で計測できるカメラのLEAP5000XSを用いた。蒸発をアシストするパルスレーザは、波長が355 nmである紫外光を用いた。レーザパワーは1 pJで実施した。3DAP測定する針状試料は、FIBで作製した。加速電圧16 kVのGaイオンビームを用いて針状試料を作製し、最終クリーニングに2 kVのイオンビームを用いた。FIBは、FEIのHeliosG4UXを用いた。

図6(a)にZnの原子マップを示す。この測定領域では、pn接合部と、Znの 10^{19} cm⁻³領域、 10^{18} cm⁻³領域、 10^{17} cm⁻³領域が含まれている。この図で 10^{19} cm⁻³領域と 10^{18} cm⁻³領域では、原子濃度が異なることが判別できる。また、pn接合付近において、Znが偏析している。一方、 10^{18} cm⁻³領域と 10^{17} cm⁻³領域の界面は明確ではなかった。図6(b)に図6(a)に対応したZnのドーパント濃度プロファイルを示す。このプロファイルでも、pn接合付近では、Zn濃度が局所的に高くなっていることが理解できる。また、 10^{19} cm⁻³領域と 10^{18} cm⁻³領域の界面でドーパントの濃度変化が認められた。一方、 10^{18} cm⁻³領域と 10^{17} cm⁻³領域の界面は、ノイズに対して濃度変化は僅かであり、明確ではなかった。図6(c)にそれぞれの領域から取得したマスペクトルを示す。図中の矢印で示すピークがZnのピークである。 10^{19} cm⁻³領域では、Znピークは明瞭であったが、 10^{18} cm⁻³領域では小さく、 10^{17} cm⁻³領域では確認できなかった。これらの結果から、図6(b)における 10^{17} cm⁻³領域のプロファイルは、バックグラウンドに相当する。これらの結果から、この測定条件では、 10^{18} cm⁻³より少ないGaAs中のZnドーパント検出は困難である。

図7(a)に、ZnとSiの原子マップを重ねた3DAP結果を示す。図7(b)には、図7(a)中の矢印で示す方向で作成したドーパント濃度プロファイルを示す。この結果から、pn接合付近で、ZnとSiのドーパントが局所的に高濃度化していることが理解できる。このように、 10^{18} cm⁻³より高濃度のドーパントであれば、局所的なドーパントの偏在を解析することが可能である。このドーパントの偏在は、このモデル試料の設計では意図していなかった。

実際の半導体デバイスにおいても、このような意図しない

ドーパントの偏在は起こりうる。このような場合に、3DAPを用いてドーパントの局所構造を3次元で解析すれば、設計通り

に作製されているか否かの確認が可能となり、半導体デバイスの不良解析に活用できる。

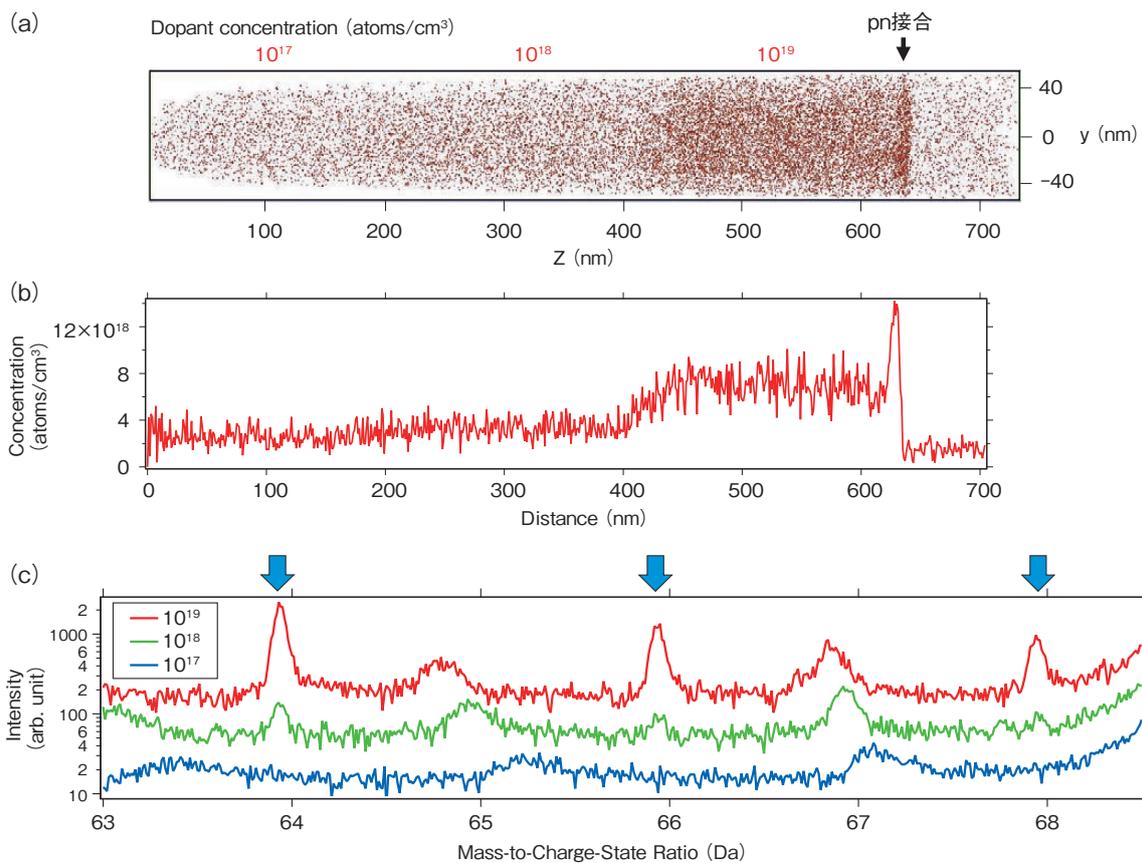


図6 3DAPによるZnドーパントの解析
 (a) Znの原子マップ, (b) Znのドーパント濃度プロファイル, (c) 各領域から取得したマスペクトル
 Zn dopant analysis by 3DAP
 (a) Zn atom map, (b) Zn dopant concentration profile, (c) mass spectrum obtained from each region.

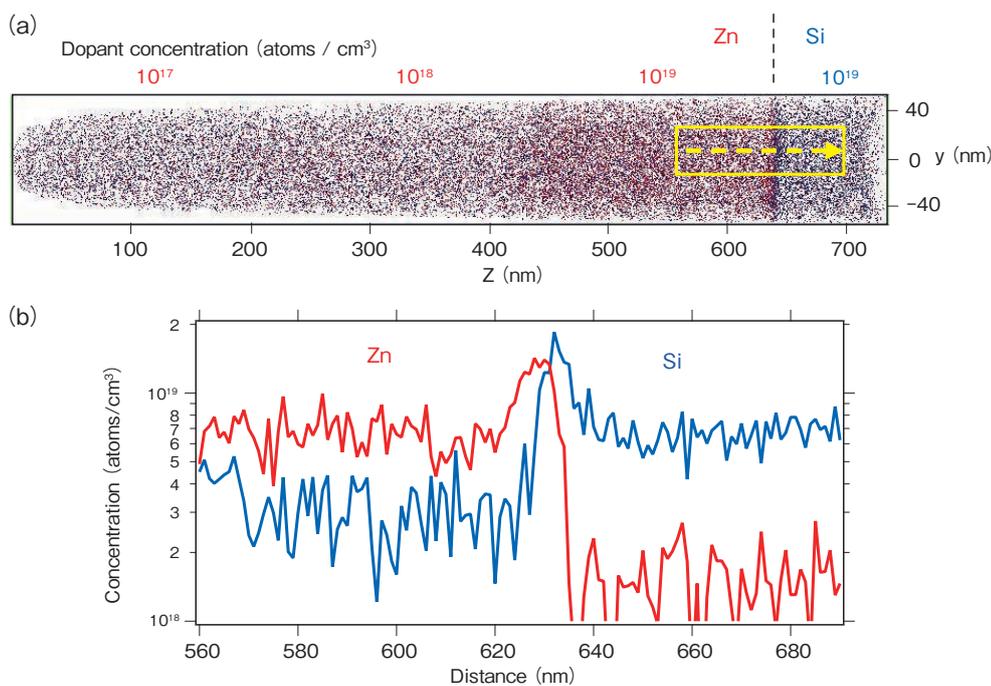


図7 pn接合付近のZnとSiのドーパント分布
 (a) ZnとSiの原子マップ, (b) ZnとSiのドーパント濃度プロファイル
 Zn and Si dopant distribution near the p-n junction
 (a) Zn and Si atom map, (b) Zn and Si dopant concentration profile.

4. 銅合金^{19)~22)}

4.1 測定試料

測定した試料はNiが2.5 mass%, Siが0.6 mass%含有しているCu-Ni-Si合金である。Cu-Ni-Si合金は、溶解・铸造した後、熱処理、圧延、焼鈍工程を経て、溶体化熱処理を行った。その後、時効析出熱処理を行った。3DAP測定は、時効温度が425 °C、450 °C、500 °C、550 °CのCu-Ni-Si合金試料で行った。時効時間は2時間である。

4.2 TEM観察

TEM観察は、日本電子のJEM-2100plusを用いた。STEM観察は、日本電子のJEM-ARM200Fを用いた。電子線の加速電圧は200 kVで観察した。STEM観察では、高角度散乱暗視野(HAADF: High-angle Annular Dark Field) STEM像を撮影した。

550 °Cで時効析出熱処理したCu-Ni-Si合金中に析出したNi-Si析出相の明視野TEM像を図8に示す。TEM像の左領域に約10 nmの大きさの析出相が多数観察される。析出相の周囲の銅母相には歪みによるコントラストが観察されている。また、TEM像の右領域に観察される100 nm近い大きさの相が観察された。溶体化試料でも観察されたので、時効析出熱処理以前から存在していた相である。

次に、約10 nmの大きさの析出相の1つを拡大して撮影したHAADF-STEM像を図9(a)に示す。電子線の入射はCuに対し[110]入射である。図9(b)には、図9(a)の枠内からの2次元高速フーリエ変換(FFT: Fast Fourier Transform)パターンを示す。FFTパターンでは、銅母相からの回折点に加え、 δ Ni₂Siの回折点も確認された。この電子線回折図形から、 δ Ni₂Siは(100)の結晶面を底面とし、この底面はCuの(110)の結晶面と接していることが分かる。

4.3 3DAPによる銅合金の解析

3DAPの測定結果を図10に示す。3DAP装置は、カメラのEIKOS-UVを用いた。EIKOS-UVは、基本性能を押さえた普及版装置であり、NIMS-CAMECA 3DAPラボに設置された装置を用いた。蒸発をアシストするパルスレーザは、波長が355 nmである紫外光を用いた。それぞれの図には時効温度425、450、

500、550 °Cで熱処理した試料の結果を示した。ここで、Siが2.5 atomic%の等濃度面とCuの原子マップを表示した。時効熱処理温度が高くなるに従い、析出相は粗大化していることが一目で理解できる。また、425、450 °Cで熱処理した試料の析出相は球形に近い形状であるが、500、550 °Cで熱処理した試料の析出相は楕円体に変化している。このように3DAPで解析すると析出相の大きさ、形状を3次元で視覚的に把握することが可能である。

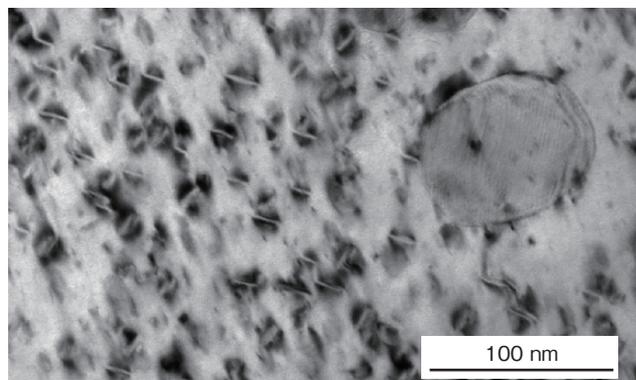


図8 550 °C時効処理銅合金試料の明視野TEM像
Bright-field TEM image of 550 °C heat-treated copper alloy.

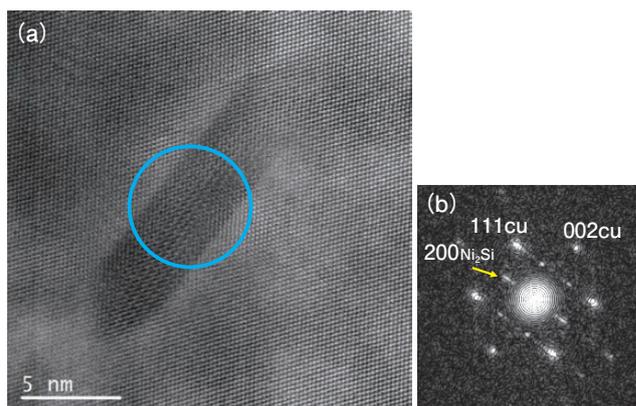


図9 (a) δ Ni₂Si析出相のHAADF-STEM像, (b) FFTパターン
(a) HAADF-STEM image of δ Ni₂Si precipitate, (b) FFT pattern of copper alloy.

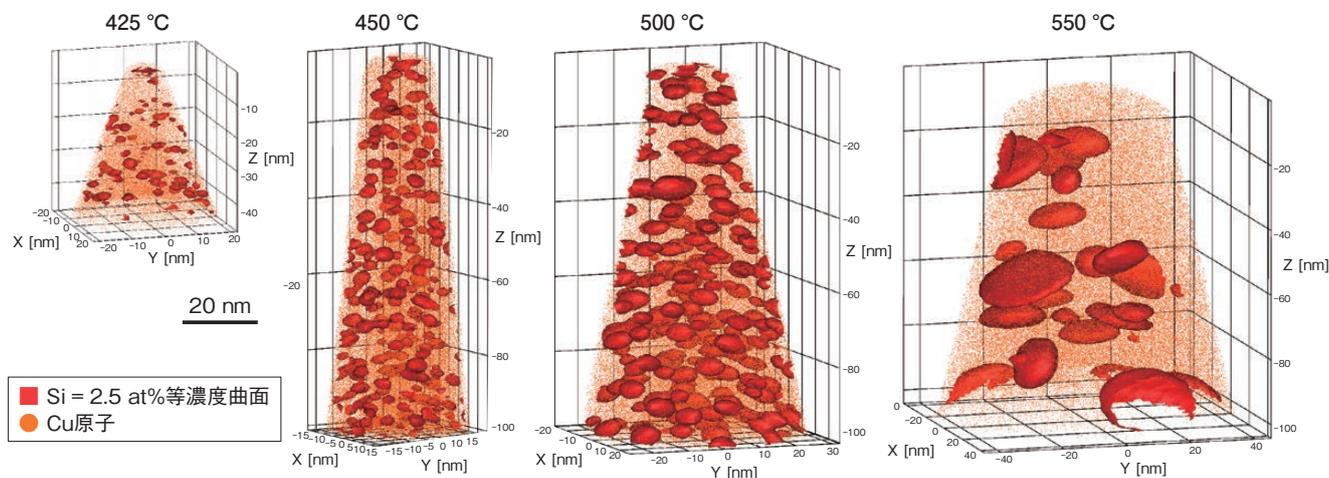


図10 時効温度425、450、500、550 °Cで熱処理した試料の3DAP結果
3DAP results for heat treated samples at aging temperatures of 425, 450, 500 and 550 °C.

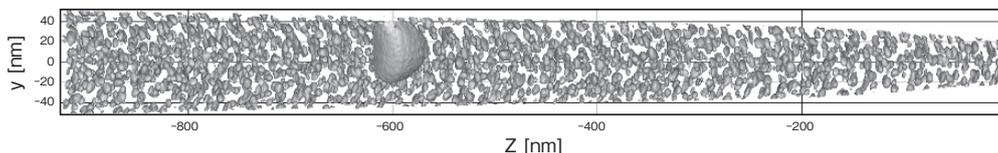


図11 550 °C時効処理銅合金試料の3DAPマップ
3-D atom probe tomographic reconstruction of 500-degree heat treated copper alloy.

図11に、測定範囲を大きくした500 °C時効試料の3DAPによる解析結果を示す。図ではSiが4 atomic%の等濃度面を示した。測定にはほぼ1日を要し、約1 μmの視野範囲で測定することができた。この測定において、約1000個の析出相を計測することができ、十分な統計を得ることができた。紫外レーザーパルスを用いることで、銅合金でも広領域からのデータを安定して取得することが可能となった。この結果において、多くの析出相は数nm~10 nmであるが、50 nm程度の相も確認できる。これは、TEM像でも観察された時効析出熱処理以前から存在していた粗大な相である。

次に析出相を詳細に解析する目的で、EIKOS-UVよりも、ハイエンドな検出器を搭載しているため、高い検出効率を有するLEAP5000XSを用いて解析した。550 °C時効試料の3DAP結果を図12に示す。ここで、Niは14 atomic%、Siは7 atomic%の等濃度面を図示した。この視野で見える限り、Niの分布とSiの分布は、ほぼ同一であり、析出相は球形ではなく、円盤に近い楕円体の形状であった。析出相内での詳細な組成を解析するため、析出相1つを抜き出した3DAP解析結果を図13に示す。図13(a)には、Siの7 atomic%の等濃度面を図示した。図中の矢印で示す方向で作成した析出相の濃度プロファイルを図13(b)に示す。中心部ではNiとSiが2:1であることから、析出相はNi₂Siであることが分かる。この結果は、図9(b)で示した電子線回折図形の解析から析出相はNi₂Siであった結果と整合している。また、析出相と銅母相の界面で、Ni、Si、Cuが相互に拡散していることを確認できる。拡散している領域を詳細に見ると、2つの特徴がある。1つは矢印1で示したSiの組成が一定で、Ni組成が銅母相側に向けて減少している領域である。この領域は、Yiらに示唆されたように²³⁾、δ(Ni_{1-y}Cu_y)₂Siだ

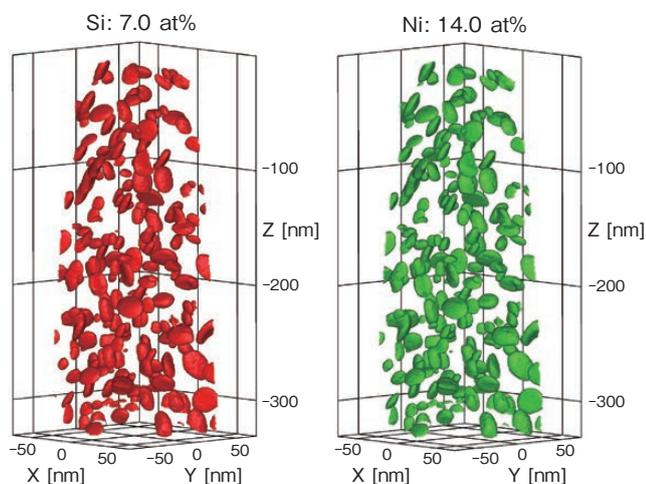


図12 析出相の3次元アトムプローブ結果 (Niは14 atomic%、Siは7 atomic%の等濃度面表示)
3D atom map obtained by APT (iso-concentration-surfaces of Ni at 14 at% and Si at 7 at%).

と考えられる。もう1つは矢印2で示す銅母相にNiとSiが10 %以下で拡散している領域である。図14には、これら3DAPから推定される析出相のモデル図を示した。このように3DAPを用いれば、析出相の3次元構造を可視化し、詳細に解析することが可能となる。

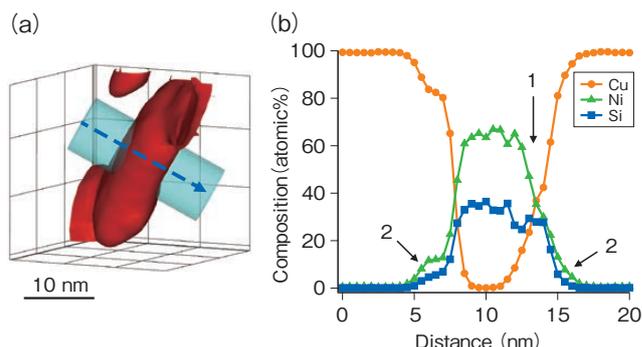


図13 析出相のSiの3DAPマップ (Siは7 atomic%の等濃度面)と組成プロファイル
Si 3DAP map of single precipitate (iso-concentration-surfaces of Si at 7 at%) and composition profiles obtained by 3DAP.

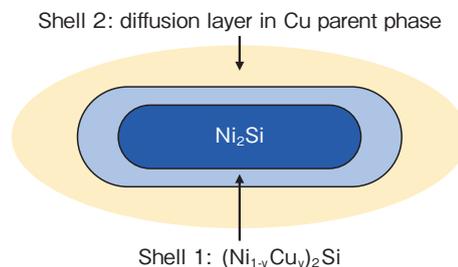


図14 析出相のコアシェルモデル図
Core-shell model of precipitate in copper alloy.

最後に、これら3DAP結果から、析出相の体積の頻度分布を解析した。425 °C時効試料は、3個の3DAP試料から39個の析出相を解析した。同様に、450 °C時効試料は2個の3DAP試料から345個の析出相、500 °C時効試料は5個の3DAP試料から1137個の析出相、550 °C時効試料は3個の3DAP試料から30個の析出相を解析した。図15に、それぞれの試料の析出相体積について、相対度数の分布を示す。ここで、析出相の体積はSiの2 atomic%等濃度面で定義した。この度数分布からも、時効熱処理温度が高くなるに従い、析出相は粗大化していることが理解できる。また、析出相の平均体積は、425 °C時効試料で6.7 nm³、450 °C時効試料で29.9 nm³、500 °C時効試料で446 nm³、550 °C時効試料で1328 nm³であった。さらに、それぞれの析出相の平均半径を算出した。図10に示す析出相の形状から考えて、425 °C時効試料と450 °C時効試料の析出相は球形、500 °C時効試料の析出相は軸比が0.6の回転楕円体、550 °C時効試料の析

出相は軸比が0.3の回転楕円体と仮定した。その結果, 425 °C時効試料と450 °C時効試料の析出相の平均半径はそれぞれ1.2 nmと1.9 nmであり, 500 °C時効試料と550 °C時効試料の析出相の平均長軸半径はそれぞれ5.6 nmと10.2 nmであった。このように大きい測定範囲の3DAPデータを取得できれば, 材料特性を理解する上で有益な平均情報を得ることが可能となる。

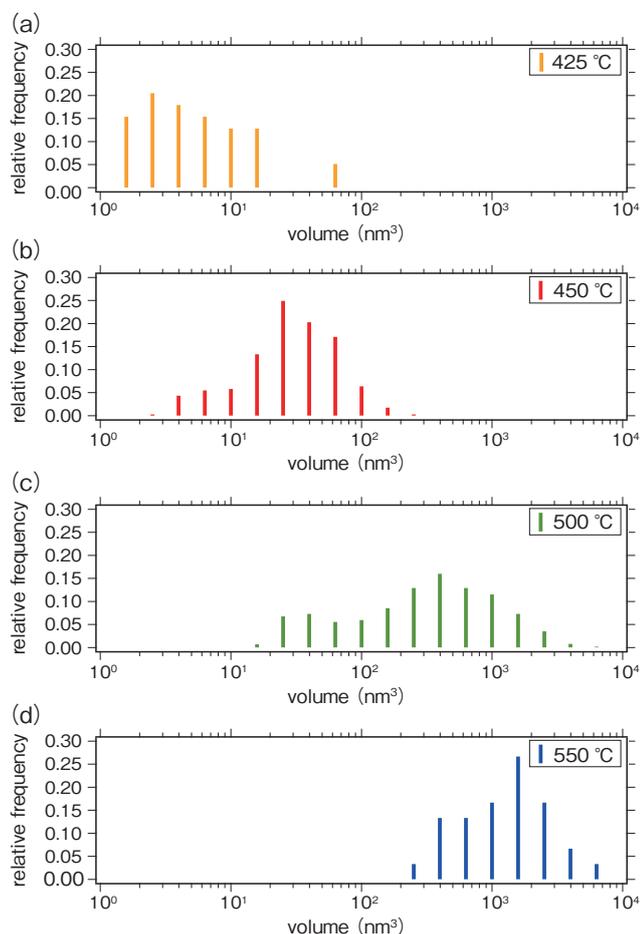


図15 析出相体積の頻度分布
Relative frequency of precipitate volume.

5. おわりに

本稿では, 3DAPが半導体中のドーパントや銅合金の析出相のようなナノスケールの解析に有効であることを示した。適切に用いれば, 3DAPは半導体デバイスや様々な材料を解析することができ, 種々の製品の詳細な知見を得ることができる。解析結果を次の設計や製造の最適化に活用することにより, 新製品の信頼性・特性向上に寄与することができる。

謝辞

3DAP解析は, カメカのDevin Giddings博士, 物質・材料研究機構の鈴木恭子氏のご協力の元を実施された。HAADF-STEM観察は, 文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームに参画する東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された。

参考文献

- 1) M.K. Miller: "Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level", Kluwer Academic, New York (2000).
- 2) B. Gault, M. P. Moody, J.M. Cairney and S.P. Ringer: "Atom Probe Microscopy", Springer Series in Materials Science (2012).
- 3) K. Hono, T. Ohkubo, Y.M. Chen, M. Kodzuka, K. Oh-ishi, H. Sepehri-Amin, F. Li, T. Kinno, S. Tomiya and Y. Kanitani: "Broadening the applications of the atom probe technique by ultraviolet femtosecond laser", Ultramicroscopy 111, (2011) 576.
- 4) D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfing, B.P. Geiser and T.F. Kelly: "Local Electrode Atom Probe Tomography: A User's Guide", Springer (2013).
- 5) W. Lefebvre, F. Vurpillot and X. Sauvage, "Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice", Academic Press (2016).
- 6) A.V. Crewe, D.N. Eggenberger, J. Wall and L.M. Welter, "Electron gun using a field emission source", Rev. Sci. Instrum. 39, (1968) 576.
- 7) R. Gomer: "Field emission, field ionization, and field desorption", Surface Science 299-300, (1994) 129.
- 8) E.W. Mueller and T.T. Tsong: "Field Ion Microscopy - Principles and Applications", American Elsevier, New York (1969).
- 9) Y.M. Chen, T. Ohkubo, M. Kodzuka, K. Morita and K. Hono: "Laser-assisted atom probe analysis of zirconia/spinel nanocomposite ceramics", Scr. Mater. 61, (2009) 693.
- 10) 大久保忠勝: "レーザーアトムプローブによるナノ組織解析", 表面と真空, 61, (2018) 778.
- 11) D.J. Larson, D.T. Foord, A.K. Petford-Long, H. Liew, M.G. Blamire, A. Cerezo and G.D.W. Smith: "Field-ion specimen preparation using focused ion-beam milling", Ultramicroscopy, 79, (1999) 287.
- 12) 佐々木泰祐, 埋橋淳, 大久保忠勝, 宝野和博: "3次元アトムプローブ解析法の最近の進展", まてりあ, 61, (2022) 72.
- 13) T.T. Sasaki, H. Sepehri-Amin, J. Uzuhashi, T. Ohkubo and K. Hono, "Complementary and correlative (S)TEM/APT analysis of functional and structural alloys", MRS Bulletin, 47, (2022) 688.
- 14) H. Sasaki, S. Otomo, R. Minato, K. Yamamoto and T. Hirayama: "Direct observation of dopant distribution in GaAs compound semiconductors using phase-shifting electron holography and Lorentz microscopy", Microscopy, 63, (2014) 235.
- 15) N. Shibata, S. D. Findlay, H. Sasaki, T. Matsumoto, H. Sawada, Y. Kohno, S. Otomo, R. Minato and Y. Ikuhara: "Imaging of built-in electric field at a p-n junction by scanning transmission electron microscopy", Scientific Reports, 5 (2015), 10040.
- 16) J. Yamasaki, S. Morishita, Y. Shimaoka, K. Ohta, and H. Sasaki: "Phase imaging and atomic-resolution imaging by electron diffractive imaging", Japanese Journal of Applied Physics, 58, (2019) 120502.
- 17) K. Sasaki, H. Sasaki and S. Saito: "Differential Potential Distribution Observation in Transmission Electron Microscope with Conventional Thermal Electron Gun", Proceedings of Microscopy & Microanalysis 2018, 24 (Suppl 1) (2018) 26.
- 18) R. Sagawa, H. Hashiguchi, H. Sasaki, R. Ritz, M. Simson, M. Huth, G. T. Martinez, P. D. Nellist, and Y. Kondo: "Development of fast pixelated STEM detector and its applications for visualization of electromagnetic field and ptychographic reconstruction using 4D dataset", 19th International Microscopy Congress, Sydney, (2018).
- 19) 佐々木宏和, 秋谷俊太, 大場洋次郎, 大沼正人, A. D. Giddings, 大久保忠勝: "X線・中性子小角散乱法及び3次元アトムプローブ

- ブ法によるCu-Ni-Si合金中の析出相の解析”, 銅と銅合金, 60, 1, (2021) 309.
- 20) H. Sasaki, S. Akiya, Y. Oba, M. Onuma, A.D. Giddings and T. Ohkubo: “Characterization of Precipitated Phase in Cu-Ni-Si Alloy by Small-Angle X-ray Scattering, Small Angle Neutron Scattering and Atom Probe Tomography”, *Materials Transactions*, 63, 10 (2022) 1384.
- 21) 佐々木宏和, 秋谷俊太, 三原邦照, 大場洋次郎, 大沼正人, 埋橋淳, 大久保忠勝: “X線・中性子小角散乱法及び3次元アトムプローブ法による Cu-Ni-Si合金中の δ Ni₂Si析出相の解析”, 銅と銅合金 62, 1, (2023) 85.
- 22) H. Sasaki, S. Akiya, K. Mihara, Y. Oba, M. Onuma, J. Uzuhashi, T. Ohkubo: “Characterization of δ Ni₂Si Precipitates in Cu-Ni-Si Alloy by Small-angle X-ray Scattering, Small-angle Neutron Scattering, and Atom Probe Tomography”, *Materials Transactions*, 66, 1 (2025) 44-49.
- 23) J. Yi, Y. Jia, Y. Zhao, Z. Xiao, K. He, Q. Wang, M. Wang and Z. Li: “Precipitation behavior of Cu-3.0Ni-0.72Si alloy”, *Acta Materialia*, 166, (2019) 261.