

## MgB<sub>2</sub>超伝導体材料研究の現状

物質・材料研究機構 松本明善

二ホウ化マグネシウム (MgB<sub>2</sub>) 超伝導体は 2001 年に日本で新たに超伝導特性が発見された材料である。超伝導体はそのままではその特性を発揮することができず、線材、バルクや薄膜といった形状への加工が必要である。超伝導体を線材形状に加工した MgB<sub>2</sub> 線材に関しては、現在 1km 以上の長さのものを作製できる企業が数社存在する状況までなっている。また、それらの線材を利用して医療診断装置の 1 つである MRI の作製も行われており、実際の病院で実証試験を行っている会社もある。MgB<sub>2</sub> は上記のように他の超伝導体と比較すると、発見から今日の実用化まで非常に短期間に行われた材料である。その要因としては超伝導転移温度が 39K と金属系超伝導体としては高い、臨界磁界が高い等の基礎物性だけでなく、線材として加工が容易であったことが上げられる。

MRI 等への実用化も進んでいる MgB<sub>2</sub> 超伝導線材であるが、実用化にとって最も重要な指標となるのが、単位断面積あたりに流すことができる電流値を表す臨界電流密度である。転移温度や臨界磁界が物質固有の値であるのに対して、臨界電流密度は組織を改善することで向上させることができる。このため、臨界電流密度特性と組織は密接な関係にあり、組織評価が重要になってくる。

これまで我々はナノサイズの SiC と MgH<sub>2</sub> および微細な硼素粉末を出発原料として高磁界における臨界電流密度特性の改善を行ってきた。特に高磁界における臨界電流密度特性を向上させるためにはナノサイズのピニングセンター（電流が流れる際の磁束フローを抑制し、超伝導状態を保つ機構）の導入が重要になる。上述した SiC は熱処理中に分解して、C は MgB<sub>2</sub> の B サイトへの置換効果、一部の Si はナノサイズのピニングセンターとして機能することがわかってきた。MgB<sub>2</sub> の B サイトへの C 置換は電子の平均自由行程を減少させ、その結果、臨界磁界を上昇させる効果があり、これによって高磁界における臨界電流密度特性を向上させることがわかってきた。このため SiC 以外の C 源を用いた添加を行い、それぞれに効果があることが発見してきた。

一方、線材の作製は上記のものも含めてパウダー・イン・チューブ法が主流であるが、この手法は MgB<sub>2</sub> 自体のコア密度を上げることが容易でないことが欠点の一つである。このため、多くの空隙が線材内部に形成され、超伝導電流経路の障害要因となっている。これを改善するために、我々は新たに Mg 拡散法を用いた手法を導入し、高い臨界電流密度特性を有した線材作製に成功した。この手法を用いることによって高いコア密度を達成し、従来のパウダー・イン・チューブ法を超える値が達成されつつある。今回はこれらの最新の結果も含めて MgB<sub>2</sub> 超伝導体の現状について報告を行う。

# MgB<sub>2</sub>超伝導材料研究の現状

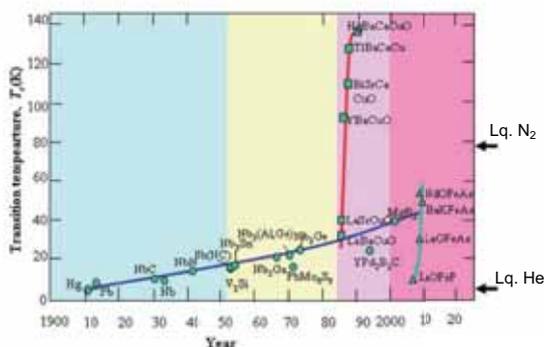
松本明善

物質・材料研究機構  
超伝導材料センター

## 内容

- イントロダクション
  - MgB<sub>2</sub>超伝導体について
  - MgB<sub>2</sub>線材の動向
- NIMSにおける線材開発
  - 添加物依存性(SiC, 芳香族炭化水素)
  - 拡散法による線材作製
- まとめ

## 超伝導転移温度T<sub>c</sub>の変遷



## Superconducting Materials for Efficient Use of Electrical Energy

超伝導体はゼロ抵抗で大電流が流すことが可能  
↓  
環境・エネルギー問題へ寄与するキーテクノロジーの一つ

多くの電力機器への応用が期待されている

## 超伝導転移温度T<sub>c</sub>の比較

	Material	T <sub>c</sub> (K)	B <sub>c2</sub> (T) at 4.2K
Oxide	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	92	>100?
	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>y</sub>	90	
	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>z</sub>	110	
	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>w</sub>	125	
	HgSr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>v</sub>	135	
Metallic	Nb-Ti	9.8	11.5
	Nb-Zr	10.5	11
	V <sub>3</sub> Ga	16	25
	Nb <sub>3</sub> Sn	18	25
	Nb <sub>3</sub> Al	18	32
	Nb <sub>3</sub> (Al,Ge)	20	43
	Nb <sub>3</sub> Ga	20	34
	Nb <sub>3</sub> Ge	23	37
	V <sub>2</sub> (Hf,Zr)	10.1	23
	NbCN	17.8	12
	MgB <sub>2</sub>	39	25

## Three important parameters of superconductor for wire and tape application

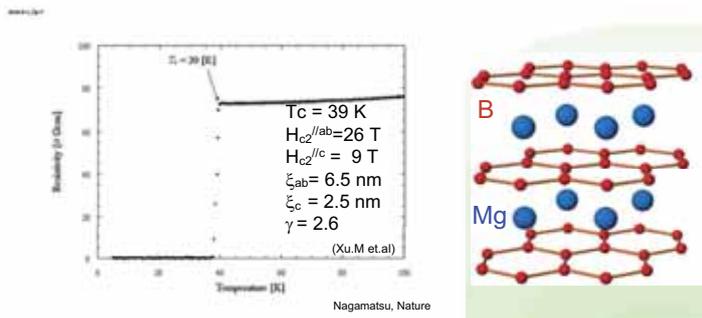
**T<sub>c</sub> and H<sub>c2</sub> :**  
Intrinsic properties of the superconductor

**J<sub>c</sub> (critical current density):**  
Very sensitive to the microstructure

- grain size
- grain orientation
- voids
- impurities (precipitates)
- cell structure

↓  
Microstructure control is very important

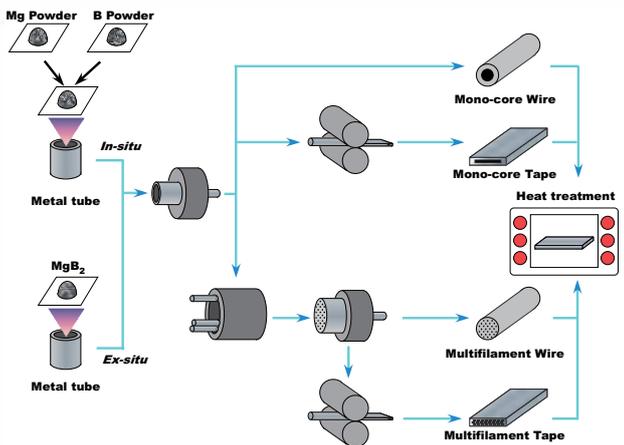
# MgB<sub>2</sub> - 単結晶



# 実用の観点から見たMgB<sub>2</sub>の利点

1. 従来の金属系超伝導体よりもT<sub>c</sub>が高い
2. 安価な原料コスト (Mg, B, & シース材)
3. 軽量
4. 機械的特性が良好
5. 結晶粒の配向化が必ずしも必要でない

# Powder-In-Tube(PIT)法



# 長尺線材の製造

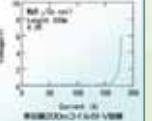
## JR東海-日立-NIMS(日本)

100m級多芯長尺線材 ex-situ 法  
 130m級単芯線材 in-situ法 (Cu/Fe/(Mg+B)) 0.8mm φ  
 コイル試験 Inner dia.30mm 2.05T(at 4.2K)  
 1T(at 20K, 1.5T)



## 東京ワイヤー-ISTEC(日本)

銅被覆丸線  
 in-situ 200m



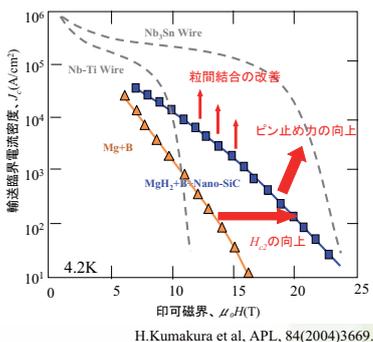
## Hyper Tech Research Inc. (米国)

Partners: Ohio State Univ., NHFL, Univ. of Wollongong, LANL, MIT  
 銅被覆丸線 ex-situ 多芯 >1km  
 in-situ 多芯 >1km

## Columbus Superconductor (イタリア, Genova)

ニッケル被覆テープ ex-situ 1700m

# MgB<sub>2</sub> -PIT線材の今後の課題

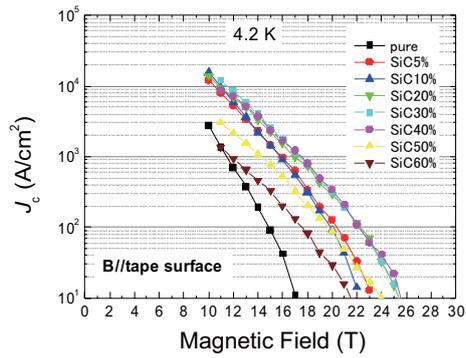


- 1) H<sub>c2</sub>の向上  
Cの効果的な固溶によって既に  
H<sub>c2</sub>(4.2K)=26.8T, H<sub>irr</sub>(4.2K)=22.5T  
H<sub>c2</sub>(20K)=11T, H<sub>irr</sub>(20K)=10T  
が達成されている。  
さらに高くなる潜在能力がある。
- 2) ピン止め力の向上
- 3) 粒間結合の改善

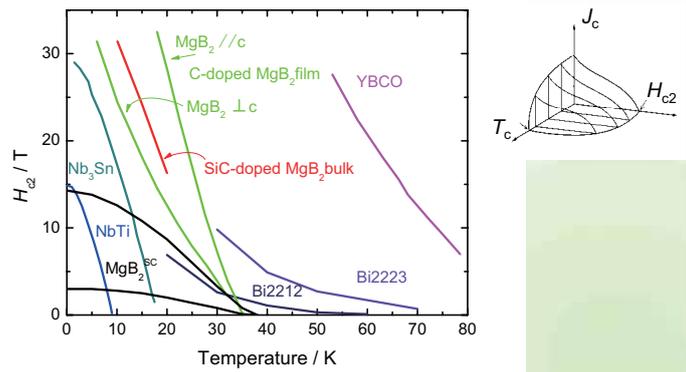
# NIMSにおける線材開発

- SiC添加による高磁界特性の改善
- 芳香族炭化水素による特性改善
- 拡散法による線材開発

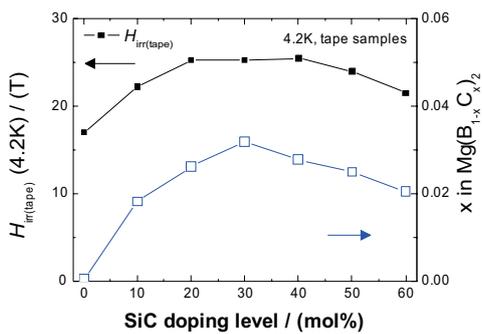
## SiC添加による高磁界特性の改善



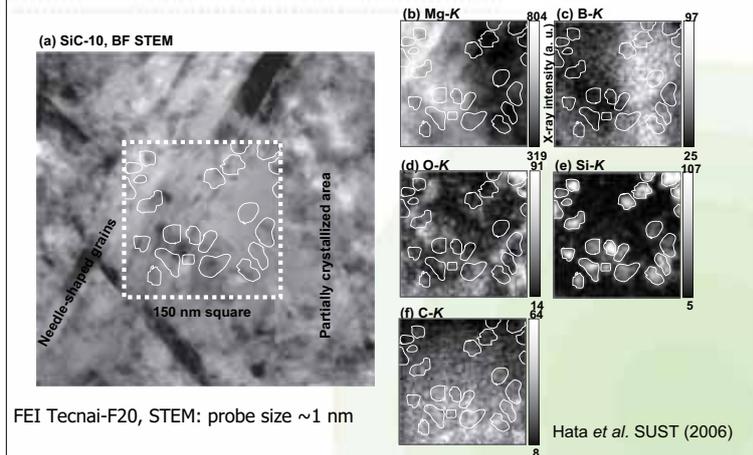
## C置換効果によるHc2の上昇



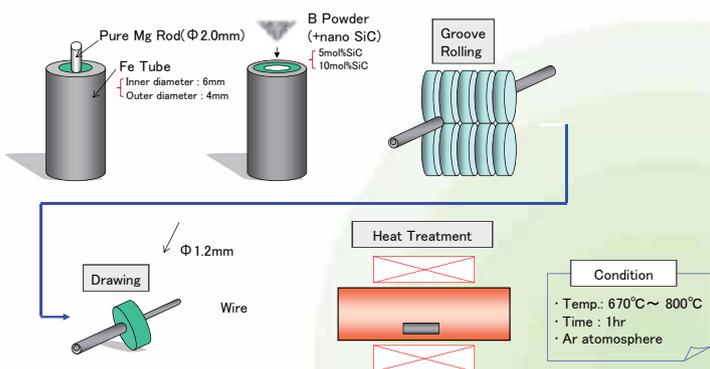
## C置換量とHirr(tape)の関係



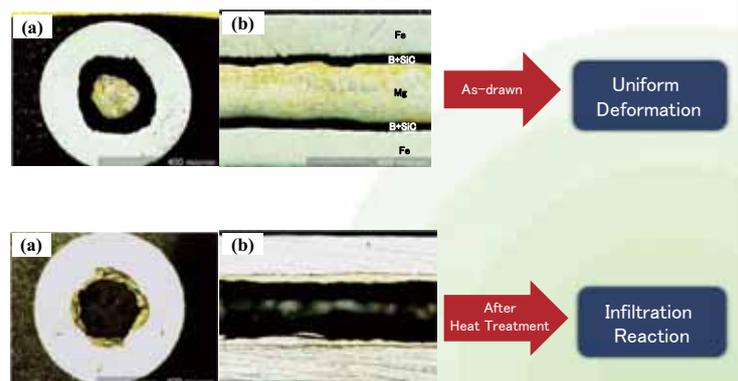
## ナノ組織によるピン止め点導入



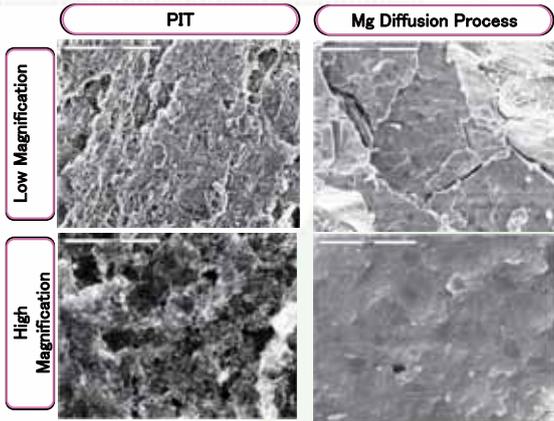
## 拡散法による線材作製



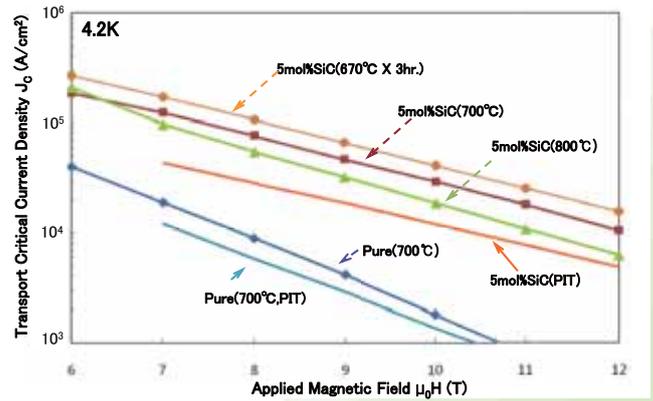
## 線材内部



## MgB<sub>2</sub>コアの組織像



## 臨界電流密度特性



## まとめ

- MgB<sub>2</sub>超伝導体は2001年に発見されたにもかかわらず、既に応用に向けた開発が進んでいる。
- SiCや芳香族炭化水素等によるC置換効果により臨界電流密度特性が向上。
- 拡散法により充填密度の高い線材の開発が可能。
- 薄膜における特性はMgB<sub>2</sub>自身の持つ高いポテンシャルを証明した。
- 本薄膜作製技術は薄膜線材にも適用可能。

## MgB<sub>2</sub>線材の応用(今後の展開)

1. 冷凍機冷却マグネット(～20K)  
(MRIマグネット等)
2. 強磁界マグネット(～4.2K)  
(Nb-Ti線材の置き換えとして)
3. 液体水素冷却超伝導システム  
(送電ケーブル, SMES, 等)

# シンクロトロン放射光を用いた緑茶の品質評価

宮崎秀雄, ○明石真幸, 平井康晴<sup>1</sup>  
佐賀県茶業試験場, 九州シンクロトロン光研究センター<sup>1</sup>

## 1. 背景および目的

シンクロトロン放射光は高輝度且つ幅広いスペクトルを持ち、測定手法が確立できれば対象物の成分等を迅速且つ精密に分析可能であることから、今後農作物並びに食品の評価手法としての活用が期待できる。一方、工芸作物である“茶”の品質評価では、近赤外分光分析法が利用されつつあるものの十分とはいえず、人間の官能に依存している現状がある。そこで、本研究では“茶”を用いて、シンクロトロン放射光の特性を活用した新しい評価技術について検討した。

## 2. 試験方法

### 1) 試料の調整ならびに測定方法についての検討

荒茶試料はサイクロンミルで粉碎し、錠剤成形器を用いて数通りの加圧条件下で錠剤成形した。ビームラインはBL15を用い、12keVのシンクロトロン放射光を300秒間照射し、SiマルチカソードX線検出器により蛍光X線を測定した。

### 2) 茶産地の判別の可能性についての検討

佐賀県内で生産された茶共進会出品茶の中から産地の異なる荒茶を供試し、得られた蛍光X線スペクトルを説明変数として判別分析を行った。

## 3. 結果および考察

錠剤成形した試料について、1keV-12keVの範囲で蛍光X線スペクトルを測定した結果、7種類(K, Ca, Mn, Fe, Ni, CuおよびZn)の元素が検出され(図1)、その際、錠剤化条件(圧力および時間)ならびに反復測定の影響は認められなかった。

各元素の測定値を説明変数として、産地の異なる3群からなる試料について判別分析を行った結果、今回供試したサンプルでは高い確率で正しく判別することが可能であり、シンクロトロン光を用いた無機元素分析により産地を判別できる可能性が示唆された。

今後、試料数を増やすことで判別精度を高めるとともに、他の成分分析法との関連を調査し、シンクロトロン放射光を利用した農産物の品質評価技術について検討する。

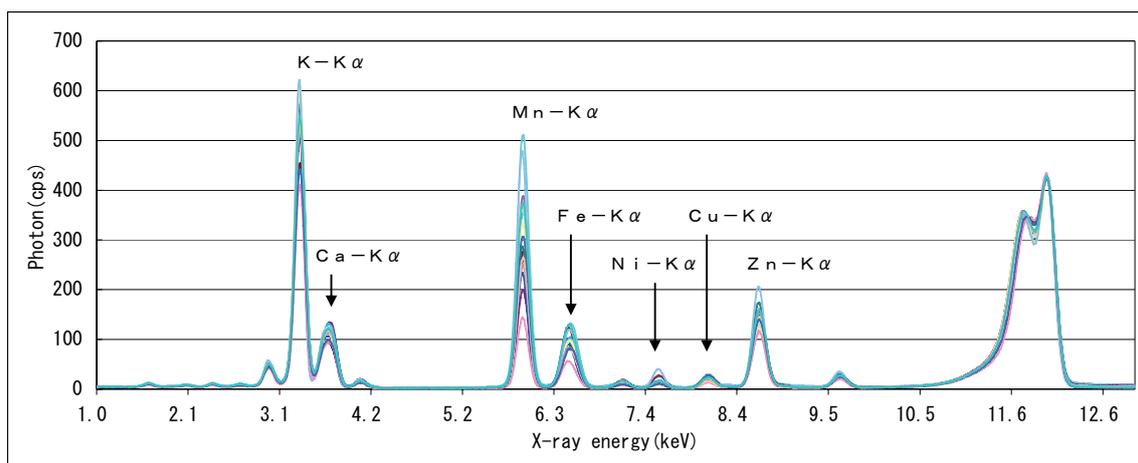


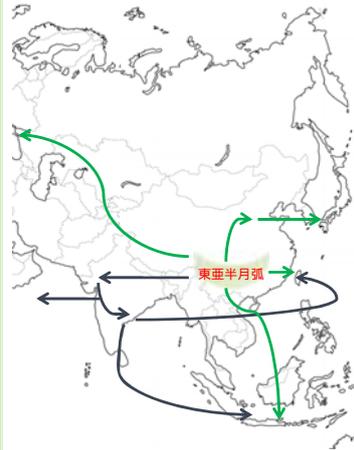
図1 茶試料に含まれる元素の蛍光X線スペクトル (n=17)

## シンクロトロン放射光を用いた 緑茶の品質評価



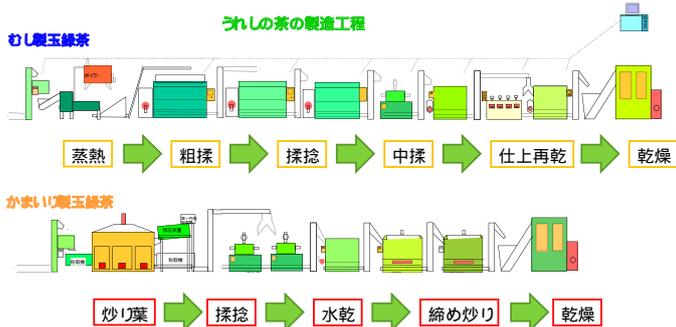
宮崎秀雄, 明石真幸, 平井康晴<sup>1</sup>  
佐賀県茶業試験場, 九州シンクロトロン光研究センター<sup>1</sup>

## 茶の原産地・歴史



- ・地理的起源  
東亜半月弧  
中国西南地域を中心とした地域
- ・中国種とアッサム種  
中国種・・・主に緑茶の原料  
アッサム種・・・主に紅茶の原料  
→ 中国種の伝播ルート  
→ アッサム種の伝播ルート
- ・日本のお茶の歴史  
西暦815 嵯峨天皇一行に、近江(滋賀)の大僧都永忠がお茶を献じた。  
日本茶の**最も古い記録**  
西暦1191 僧・栄西禅師が宋より帰国し、  
青振山にチャを栽培した。  
日本の**チャ栽培の起源**

## お茶ができるまで (製茶・玉緑茶製造法)



## 茶の品質とは

お茶の審査風景



- 滋味 (旨味、渋み等)
- 香気 (香り)
- 水色
- 外観 (形状、色沢)

評価は人間の官能に依存 再現性・普遍性

機器で測定し、数値化する必要性

## 迅速な化学成分の測定方法



荒茶をサイクロンミルで粉砕

近赤外分光法を利用した  
茶成分分析計  
RT-3S (静岡製機) で測定

測定項目:

- 全窒素・アミノ酸 ... 旨味成分の指標、多い程良い
- タンニン ... 苦渋味の指標、少ない程良い
- 中性データージェント繊維 (NDF) ... 茶葉熟度の指標、少ない程良い

## 背景と目的

- 「茶」の品質評価
  1. 人の感覚による「官能評価」
    - ・「外観審査」・・・お茶そのものの形状や色沢をみる
    - ・「内質審査」・・・お茶を湯で浸出した液の水色、滋味と香気をみる
  2. 分析機器による「科学的評価」
    - ・「近赤外線分光分析計」を用いた簡易・迅速な成分分析など  
カテキン類・カフェイン類・全窒素・アミノ酸類・水分・繊維など
- 問題点
  1. 近赤外線分光分析計だけでは、評価が**十分でない**。
  2. 他の手法では分析に**時間がかかる**。

シンクロトロン光の特性を利用した  
新しい評価技術について検討する

## 蛍光X線分析法

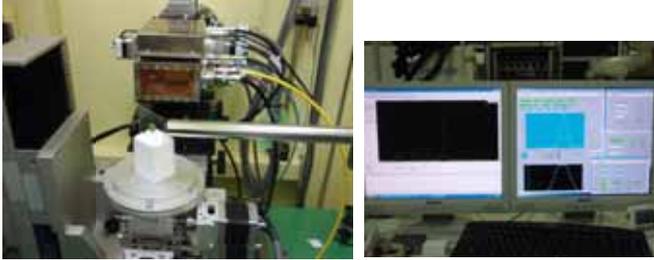
( X-ray fluorescence spectrometric analysis )

試料にX線を照射し発生する固有X線 ( 蛍光X線 ) の波長と強度を測定して、試料中の元素を定性、定量分析する方法。  
非破壊であり、迅速性、再現性に優れる。

### 測定条件

12keVのシンクロトロン光を300秒間照射し、

SiマルチカソードX線検出器により蛍光X線を測定した。



## 試料準備

### 試料の調整

1. 荒茶試料はサイクロンミルで粉碎。
2. 錠剤成型器を用いてペレット化。



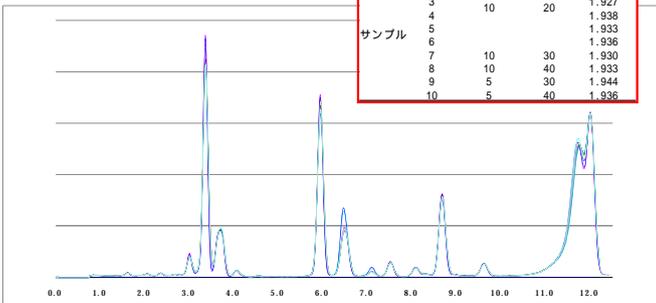
## 錠剤化試験

サンプル	条件		
	時間 (min)	圧力 (KN)	厚さ (mm)
1			1.927
2			1.927
3			1.927
4	10	20	1.938
5			1.933
6			1.936
7	10	30	1.930
8	10	40	1.933
9	5	30	1.944
10	5	40	1.936



## 錠剤化試験結果

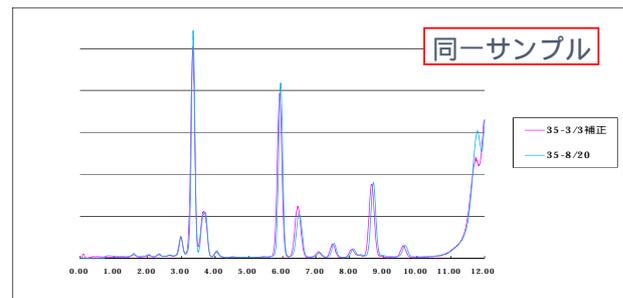
サンプル	条件		
	時間 (min)	圧力 (KN)	厚さ (mm)
1			1.927
2			1.927
3			1.927
4	10	20	1.938
5			1.933
6			1.936
7	10	30	1.930
8	10	40	1.933
9	5	30	1.944
10	5	40	1.936



今回の錠剤化の条件では、結果に有意な差は見られなかった。

錠剤化の効率的な条件を決める。

## 再現化試験 ( 8/20, 3/3, 測定 )



再錠剤化・再測定で、結果に有意な差は見られなかった。

高い再現性を確認。

## 産地別比較 ( 3地区 )

\* 検出された7種類 (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) の元素の測定値を説明変数として、産地の異なる3群の試料について判別分析を行った。

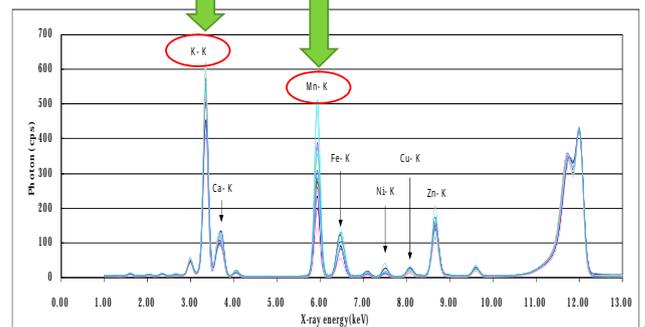
\* 茶共進会出品茶 茶葉の熟度、製造技術の差が少ない



## 結果

\* 7種類 (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) の元素が検出された。

\* お茶はK, Mnを多く含んでいる

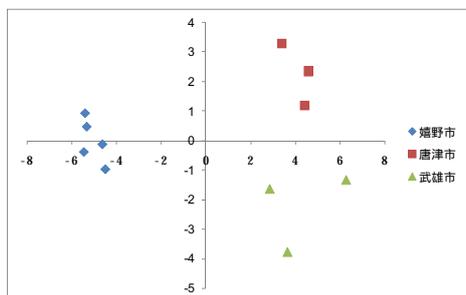


茶試料に含まれる元素の蛍光X線スペクトル (N=17)

## 判別分析（県内3産地別）

実際の群	判別された群			合計
	武雄市	嬉野市	唐津市	
武雄市	3	0	0	3
嬉野市	0	5	0	5
唐津市	0	0	3	3

判別的中率 100.00%



## まとめ

- 試料作成時の**錠剤化条件**(圧力および時間)で分析結果への影響はほとんど認められなかった。
- 試料の再錠剤化・再測定で、分析の**高い再現性**を確認できた。
- シンクロトロン光を用いた蛍光X線分析では、S/N比が高く、**感度・分析精度**が良い。
- 産地の異なる3群の試料について、判別分析を行った結果、高い精度で**産地判別**できることが示唆された。

# 収束電子回折法による半導体中の歪評価

添田武志

株式会社富士通研究所 基盤技術研究所

収束電子回折 (Convergent Beam Electron Diffraction; CBED) 法は試料に対して電子線を収束した状態で回折図形を得る方法であり、回折図形の幾何模様からナノ結晶の構造や対称性を評価できることが知られている<sup>[1]</sup>。特に近年は、歪みの影響を受けやすい電子材料や磁性材料など、機能性材料の局所歪みを精密測定する手法として当手法が活用されている<sup>[2]</sup>。回折図形から歪みを評価するには以下の2種類の方法がある。ひとつは従来のCBED法<sup>[2]</sup>であり、図形の幾何模様の変化量を歪み量として評価する。もうひとつはSplit-HOLZ法<sup>[3]</sup>であり、図形中に現れるHOLZ (High Order Laue Zone) 線の分裂幅から結晶格子の湾曲量を評価する。主に前者は歪み源に挟まれた領域を、後者は挟まれていない領域を評価できる。半導体デバイスは基本的に積層構造であるため、後者の手法が有効である。

ところで、収束電子回折法により歪みを評価するとき、結果の解釈には注意が必要である。試料の薄片化や端面加工により歪み緩和や試料湾曲が起き、バルク材の値が反映されていない恐れがある。そこで著者は半導体デバイスのTEM試料全体を有限要素法でモデル化し、歪みコントラスト強調像と電子回折結果の両方を再現するように、歪み源を特定して歪み量を算出した。その結果、コンタクト材料や配線材料など従来歪み源として軽視されていた材料が、GPaオーダーでシリコン基板を歪ませていることがわかった。収束電子回折法と有限要素法を用いればTEM用薄膜試料内の歪み評価だけでなく、バルク材での精密な構造計算や歪み場と電場とが混在した実デバイスの電氣的計算、さらには電氣的SPM (Scanning Probe Microscopy) 像<sup>[4]</sup>の正確な解釈が可能となることもわかった。

## 参考文献

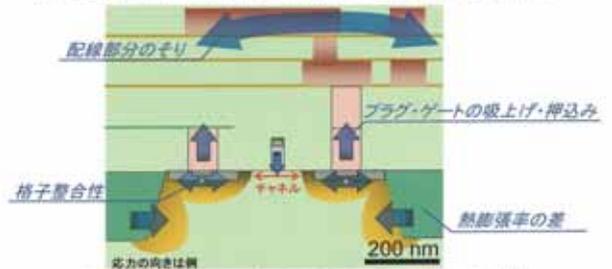
- [1] M. Tanaka, M. Terauchi, K. Tsuda and K. Saito : *Convergent-Beam Electron Diffraction IV*, JEOL (2002).
- [2] 添田 武志 : 日本顕微鏡学会 第50回シンポジウム予稿集, (2005) 115.
- [3] T. Soeda : IMC16 予稿集, (2006) 1021.
- [4] C. Shafai and *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*64(1994)342.

# 収束電子回折法による 半導体中の歪評価

添田 武志  
株式会社富士通研究所  
基盤技術研究所 分析技術研究部  
t-soeda@jp.fujitsu.com

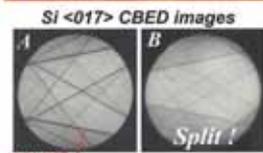
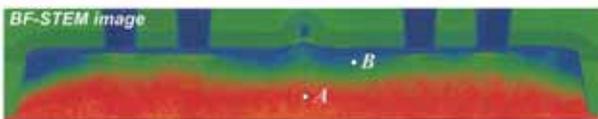
## 半導体デバイスにおける歪み解析の重要性

トランジスタ(チャネル)特性: 素子領域内の歪みに敏感。



さまざまな要因により、素子領域内の歪み分布は複雑。  
→ TEMIによるナノ歪み解析が有効。

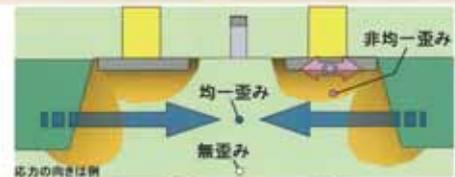
## 歪み領域から得られるCBED像



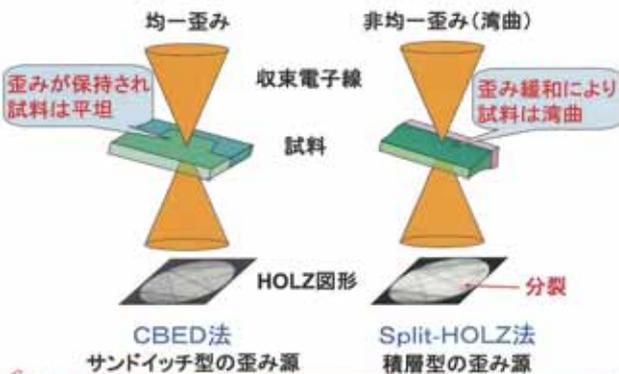
領域BではHOLZ線が分裂。  
従来のCBED法では解析が困難。  
分裂HOLZ図形を利用した歪み解析法  
(Split-HOLZ法)により解析可能。

HOLZ線 / Split!  
本研究の目的  
従来のCBED法とSplit-HOLZ法により、半導体デバイスの歪みを評価する。

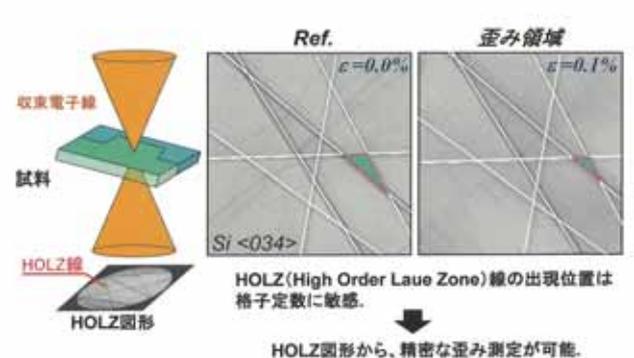
## 格子歪みの形態



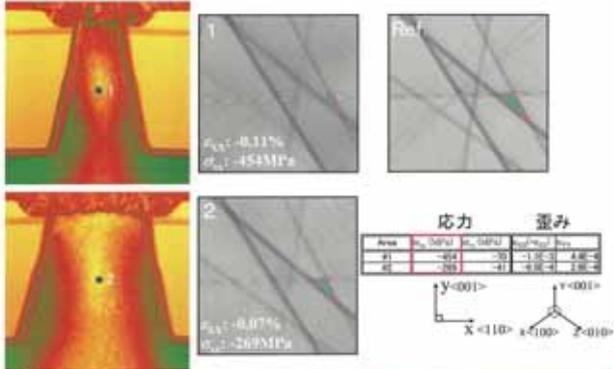
## CBEDによる歪み定量評価方法



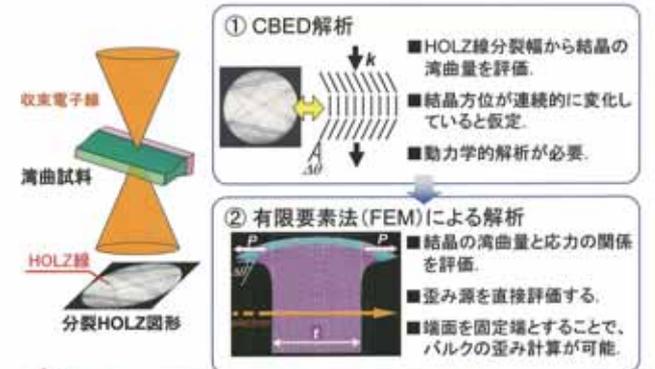
## 従来のCBED法による歪み評価 - 均一歪み -



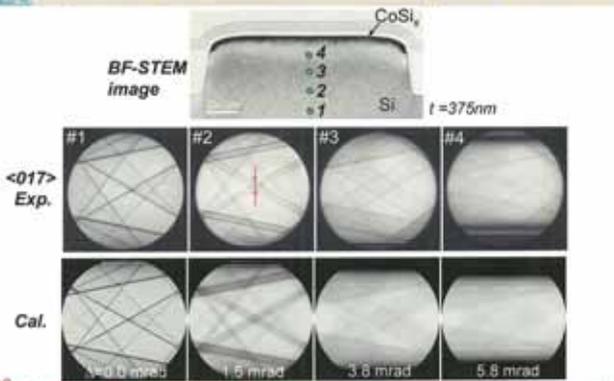
## 均一歪み・歪み評価例 一点分析



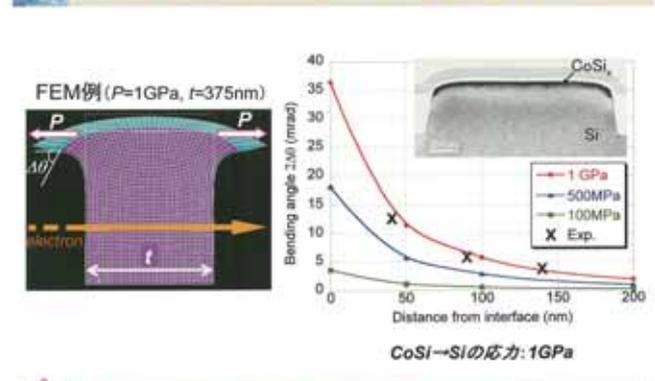
## Split-HOLZ法による評価—非均一歪み—



## Split-HOLZ図形の比較 —CoSi<sub>2</sub>/Si試料—



## 有限要素法(FEM)との併用による歪み解析



## まとめ

- 従来のCBED法は、均一歪み試料(歪みが保持された試料)に対して有効である。
- Split-HOLZ法は、非均一歪み試料(歪み開放した試料・湾曲した試料)に対して有効である。
- Split-HOLZ法を用いれば、半導体デバイス試料の歪み源を直接評価できる。

**FUJITSU**  
THE POSSIBILITIES ARE INFINITE

# X線トポグラフィによる半導体結晶の評価

川戸 清爾

九州シンクロトロン光研究センター・特任顧問

SAGA-LS では、産業利用を主目的に、2007年度に BL15 で単色 X線トポグラフィを、2008年度には BL09 で白色トポグラフィを立ち上げた[1,2]。1.4 GeV マシンであるため、偏向電磁石光源からの X線は高々 20keV 程度までの利用となるが、X線エネルギーの可変性、白色 X線利用といった放射光光源の特徴を生かしたトポグラフィが可能となっている。なお、ウイグラー挿入光源ビームライン(2010年度)ができれば、より高エネルギーの X線の利用が可能となる。

本報告では、まずトポグラフィによる結晶評価の目的、観察対象、実験技術を紹介する。次いで SAGA-LS で得た観察例を示し、実験室系と比較しながら、今後期待できる応用を提案する。

半導体デバイス製造の前工程では、単結晶基板表面層にトランジスタ構造を形成する過程で、酸化、不純物拡散、エピタキシーといった熱工程が繰り返されるため、結晶格子欠陥が発生してデバイスの特性低下をもたらす。X線トポグラフィは、その原因を解明する目的で、透過電子顕微鏡と相補的に用いられる。トポグラフィは、結晶内のひずみ場の存在を検出する技術であり、観察対象は、マクロな残留ひずみとミクロな結晶格子欠陥である。実験の要素技術としては、光源、光学系、記録媒体の三つが上げられるが、放射光実験では、それぞれの特徴を理解した上で、適切な実験をプランニングすることが、成果を上げるポイントとなる。

SAGA-LS では、単色 X線トポグラフィとして、X線を浅い角度で入射させるブラッグ・ケースで、Si の研削表面に存在するダメージの検出、SiC 基板の反りと表面層に存在するマイクロパイプなどの欠陥観察を行った。8~12keV の X線を用いるので、他の放射光施設 [PF (2.5 GeV)、SPring-8 (8GeV)] と全く遜色のないデータが得られている。実験室系とは異なり、X線エネルギー(波長)を調整して X線の侵入深さが変えられるので、例えば SOI 構造の表面 Si 層、SiC のエピタキシー層の欠陥観察には、特に有効な観察法となる。結晶内部の欠陥観察(ラウエ・ケース)の例として、14keV の X線を用いて、熱処理した Si 中の微小酸素析出物の面内分布をトラバース・トポグラフィで観察した。市販の半導体ウエーハ(Si, SiC, GaAs など)であれば、20keV 位までの X線が利用できるため、裏面のダメージを取り除いておけば、内部の欠陥観察に十分有効に使える。また、セクション・トポグラフィも、欠陥の深さ方向分布の情報が得られるので、お奨めである。

白色 X線トポグラフィは実験室系では難しく、放射光の独壇場と言える。まず試料結晶からのラウエパターンを IP に記録し、シミュレーションと対比して指数付けを行う。次に回折強度の強いラウエ斑点を選び、写真法により微細構造を調べる。透過配置では、内部に存在する格子欠陥が観察でき、反射配置では、結晶表面近傍の欠陥情報が得られる。すでに両配置で SiC 基板の欠陥観察を行い、さらに表面層に存在する欠陥の高温イオン注入による変化も確認した[石地ら：ポスター参照]。透過配置では、0.6 mm 厚の Si ウェーハ中の転位が消衰コントラストで容易に観察できており、異常透過コントラストを用いれば、さらに厚い 4 mm でも転位の観察が可能である。

[1] 隅谷ら：第 21 回日本放射光学会年会 (2008 年 1 月、立命館大) 14P059.

[2] 石地ら：第 22 回日本放射光学会年会 (2009 年 1 月、東大) 11P075.

## X線トポグラフィによる 半導体結晶の評価

九州シンクロトロン光研究センター / 特任顧問

川戸清爾

## 内容

- (1) はじめに  
- 半導体評価におけるトポグラフィの位置づけ -
- (2) 線トポグラフィの観察対象  
- 結晶格子欠陥 -
- (3) トポグラフィの実験技術  
- 実験室系から放射光利用へ -
- (4) SAGA-LSにおける観察例  
- 単色、白色 線トポグラフィ -
- (5) さらなる応用の可能性  
- 他施設での事例も踏まえて -

### 半導体結晶評価の目的

半導体デバイス製作プロセスにおいて、結晶に係わる課題を明らかにし、その対策を示して、デバイスの高性能化、信頼性向上を図る。

#### 例 シリコン結晶の場合

- (1) as-grown微小欠陥、基板表面の加工ダメージ制御  
**なぜ問題?** デバイス製作プロセス (特に、高温熱処理工程) で、二次欠陥を生起して電気特性に悪影響を及ぼす。
- (2) 不純物 (ドーパント、酸素) 分布の均一化  
**なぜ問題?** 画像デバイスの暗電流むら、インドリンシックゲッタリング処理の不均一性。
- (3) 大直径結晶成長における無転位化対策 [450mmウェーハ時代へ?]  
**なぜ問題?** 結晶重量が増大し、従来の3~4mm径のネック (Dash necking) では支えきれない。太くしても無転位化は大丈夫か?

### 半導体結晶評価の手法

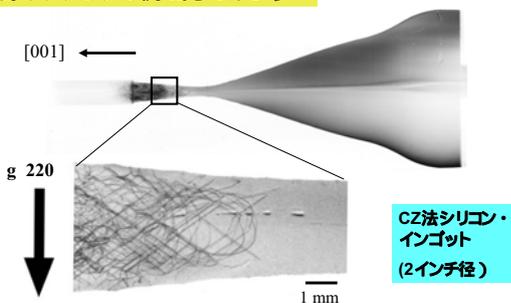
材料の評価 (Materials Characterization) :

**構造と組成 (不純物を含む)** を一義的に決定する。

半導体結晶の評価 (例 :シリコン) では :

- 1 **結晶の完全性の評価** (作られた単結晶の原子配列に乱れはないか?)
  - a) 格子欠陥の種類 ; 点欠陥、線欠陥、面欠陥、体積欠陥
  - b) 評価法 ; エッチング法、**線トポグラフィ**、透過電子顕微鏡など (非破壊検査)
- 2 **微量不純物の分析**  
(作られた単結晶中に異種原子がどの程度含まれるか? **その分布は?**)
  - a) 不純物の種類 ; ドーパント、軽元素(O,C,N)、汚染不純物(金属)
  - b) 評価法 ; 赤外吸収、二次イオン質量分析法(SIMS)、**線トポグラフィ** フォトルミネッセンス法、原子分光法 など

### まずX線トポグラフィの例を見てみよう!



CZ法シリコン・  
インゴット  
(2インチ径)

種結晶と成長結晶の界面付近から成長結晶側に伝播し、ネック部 (3mmφ) で消失した転位 (ダッシュ・ネックング効果)

60 keV-X-ray, BL20B2, SPring-8 → SAGA-LSでも、異常透過コントラストで観察可能

### 線トポグラフィの観察対象

結晶格子欠陥

点欠陥、複合点欠陥

点欠陥集合体

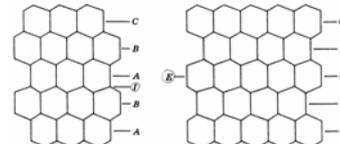
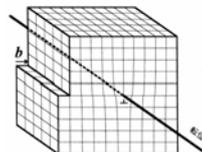
トポグラフィでは見えない!

線欠陥 (転位)

トポグラフィでは見える!

面欠陥 : 小傾角結晶境界、双晶、積層欠陥

ダイヤモンド結子の(110)への投影と積層欠陥



マクロひずみ場 (応力変形など)  
局所ひずみ場 (結晶格子欠陥)

体積欠陥

不純物原子の析出、ポイド欠陥

トポグラフィでは見える! トポグラフィでは見えない!

## トポグラフィの実験技術

### トポグラフィ:

個々の格子欠陥や格子ひずみ、格子定数の変化などの空間的分布を線の回折現象を利用して観察する。

\* 実験室系：ラング法、二結晶法

\* 放射光利用：単色(X線)トポグラフィ、白色(X線)トポグラフィ

#### 要素技術

XRT-300  
(φ12インチ)  
(実験室系)

光源  
微小焦点  
線発生  
装置



ラングカメラ  
光学系

フィルムカセット  
TVカメラ  
記録媒体

### トポグラフィ用光源の要件

(1) 微小焦点 実験室系：300μm × 300μm  
放射光：SPring-8 :148μm[H] × 18μm[V]  
SAGA-LS :180μm[H] × 115μm[V]

(2) 高輝度 実験室系 ≪ 放射光

(3) 使用可能エネルギー

実験室系 固定 (特性 線)

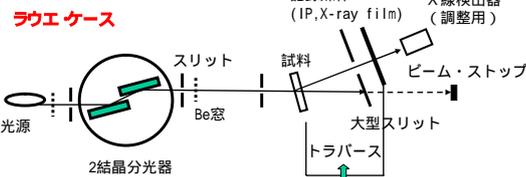
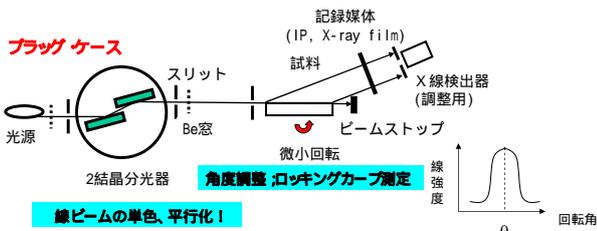
放射光 可変 (BM-BLの利用)

SPring-8 (8 GeV) : 8 ~ 60 keV

SAGA-LS (1.4 GeV) : 8 ~ 20 keV

但し、WG-BLが稼動すれば35 keV以上も可能

### 放射光単色トポグラフィの光学系

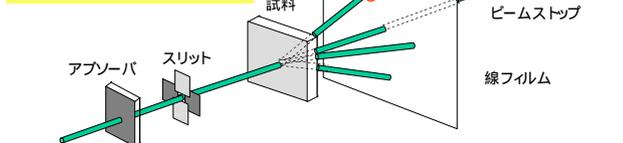


### 実験装置 (プラグケース)



水平回転軸精密ゴニオメータにフーバー製ゴニオメータヘッドに装着した場合 BL15, SAGA-LS

### 放射光白色トポグラフィ 光学系 (透過配置)



白色ビーム  
(連続線)  
を直接試料  
に照射する

実験装置  
BL09  
SAGA-LS



### 記録媒体

記録媒体としての重要な特性:

空間分解能 [感度と逆相関]

SAGA-LSで現在可能な  
媒体 (1)、(2) 50μm読み

- (1) 微粒子フィルム(2 μm程度)、原子核乾板(1 μm以下)・・・暗室処理が必要
- (2) イメージングプレート (IP) 高々25 μm  
よく使われるものBAS-IP SR127(ブルー, 50 μm)・・・暗室処理が不要
- (3) 線像直視システム (TVカメラ)  
BM+CCD: 実効ピクセルサイズ 6 μm、  
視野小 (6 mm × 6mm)・・・実時間観測が可能  
(Spring-8の例)

SAGA-LSにおける観察例 (1), (2)

単色トポグラフィ (BL15) 2007年度立ち上げ

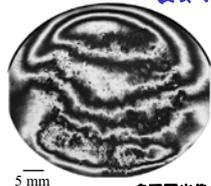
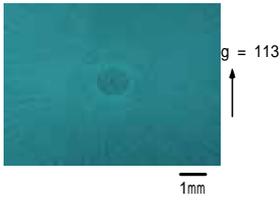
非対称ブラッグ ケース

隔谷ら:日本放射光学学会年会(2008年1月)

Si表面の研削加工ダメージ

市販SiCウェーハの結晶性

(仮り マイクロパイプ)



多重露光像 (0.01°間隔)

Sample: Si(001)ウエ - 八  
反射面: 113  
X線エネルギー: 8.5keV  
入射角: 1.21°  
散乱角: 52.90°

Sample: 4H-SiC (0001) 8°off  
反射面: 1128  
X線エネルギー: 11.94 keV  
入射角: 1.2°  
散乱角: 64.9°

SAGA-LSにおける観察例 (3)

熱処理したSiウェーハの微小析出物分布

対称ラウエ ケース

Sample: アニール済みMCZ-Siウエハ(001)

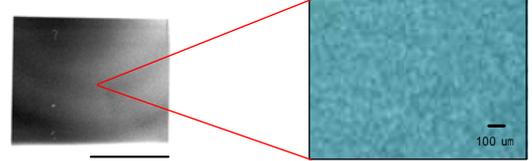
反射面: 220

エネルギー: 14keV

入射角: 76.65° (対称反射)

散乱角: 26.67°

トランスバース・トポグラフィ像  
(スキャンスピード 0.2mm/s)



酸素析出物による欠陥像が見られる

SAGA-LSにおける観察例 (4)

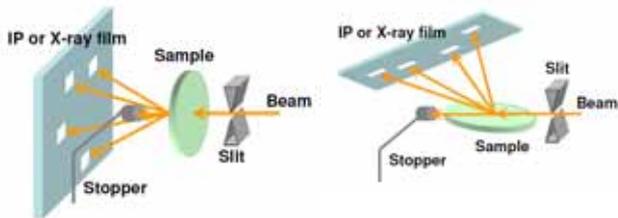
白色トポグラフィ (BL09) 2008年度立ち上げ

石塚ら:日本放射光学学会年会(2009年1月)

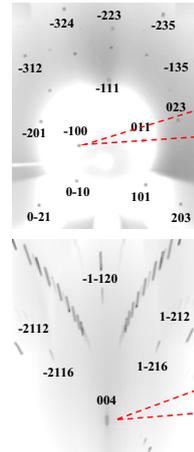
SiCウェーハの欠陥

透過配置

反射配置

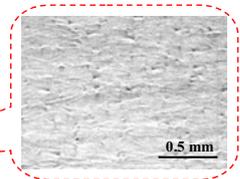
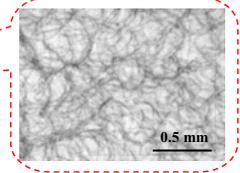


ラウエパターン



市販SiCウェーハの欠陥

(転位網、マイクロパイプ)



透過配置

反射配置

拡大観察

SAGA-LSにおける観察例 (5)

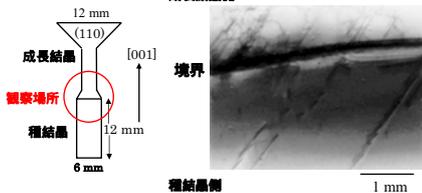
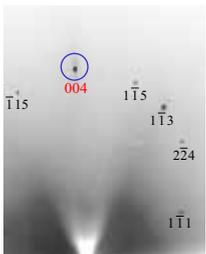
CZ-Si結晶ネック部 (種結晶と成長結晶を含む部位) の転位

透過配置

ラウエパターン

成長軸が[001]のCZ-Si結晶の  
ネック部分から切り出した厚さ  
0.7 mmの板状試料

004-スポットの拡大



15.3 keVのX線像が形成されている

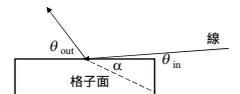
さらなる応用の可能性 (SAGA-LS)

半導体分野を中心に 他施設での事例も踏まえて

\* 単色トポグラフィ 1) 表面層の結晶性評価

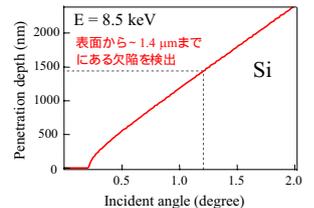
例 Siウェーハの表面加工ひずみ、SiあるいはSiCウェーハの反り  
ホモ・エピタキシャル層 (Si, SiC など) の欠陥、SOIの表面層の結晶性、

非対称ブラッグ ケース



試料がSi(001)ウェーハで113-非対称反射させる場合: 線エネルギーを8.5 keVとすると、表面(001)と格子面(113)のなす角  $\alpha = 25.24^\circ$   
入射角  $\theta_{in} = \theta_B - \alpha = 26.45^\circ - 25.24^\circ = 1.21^\circ$

入射角に対するX線の侵入深さ



侵入深さをさらに小さくしたければ、線エネルギーを大にする。すると  $\theta_B$  が小さくなり、 $\theta_{in}$  が小さくできる。(放射光はエネルギー可変 / 実験室系ではできない妥当)

→ 薄いエピ層、SOI表面層の評価に有効

**200 mm 径CZシリコンウェハの例**

BL20B2, SPring-8

非対称 115 反射; 21.45 keV 線; 入射角 0.26°

S. Kawado et al.: J. Synchrotron Rad. 9 (2002) 166.

各種半導体ウェハ製作工程の各加工ステップにおける表面残留ひずみの評価が可能

スライス面 (左)

warp; about 200 arcsec

ロッキングカーブのFWHM; 67.2 arcsec

ステップスキャン 線トポグラフ

ポリッシュ面 (SSP) [B] (右)

ステップ間隔; 10 arcsec

warp; about 170 arcsec

ロッキングカーブのFWHM; 3.8 arcsec

**\* 平面波トポグラフィ** 2) ひずみ成分 (面間隔のずれ、方位ずれ) の分離測定

例 CZ法Si結晶の酸素濃度変動

BL15C, PF SAGA-LSでも同様の実験が可能

S. Kawado: Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) Suppl. 38-1, 520.

ひずみ検出感度の向上 コリメータを追加  
 $b \sim 1/40, \omega_s \sim 0.8^\circ, \omega_o \sim 0.1^\circ$   
 (試料への入射 線の角度広がりを極く小に)

対称ブラッグケース

イメージングプレート

試料 Si 800対称反射

Si 111対称反射

二結晶モノコレメータ

X線 (SR)

コリメータ スリット 11.0 keV

Si 800非対称反射

X線強度 (arb. units)

回転角 (arcsec)

0.9°

0.03 arcsec

MCZ法シリコンの酸素濃も検出

成長方向 [001]

10 mm

方位ずれ( $\Delta\alpha$ )と格子面間隔のずれ( $\Delta d/d$ )の分離測定原理

0°位置 180°位置

90°位置 270°位置

結果

X-ray intensity

Angle

Case(a)

Case(b)

$\Delta\theta_a = \tan\theta_s \Delta d/d + \Delta\alpha$   
 $= \Delta L/K$

$\Delta\theta_b = \tan\theta_s \Delta d/d - \Delta\alpha$   
 $= -\Delta L/K$

$\Delta d/d = (\Delta L_a + \Delta L_b) / (2k \tan\theta_{\text{Bragg}})$

$\Delta\alpha = (\Delta L_a - \Delta L_b) / 2k$

線トポグラフ像から決定された結晶成長方向に沿った格子面間隔のずれの変動 酸素濃度の変動に一致

**\* 単色トポグラフィ (続き) (ラウエケース)** 欠陥変化の追跡

3) 転位、析出物などの結晶欠陥観察 (トパーストポグラフ、セクショントポグラフ)

例 熱処理したSiウェハ、市販SiCウェハなどの評価 欠陥の深さ方向分布

**\* 白色トポグラフィ**

1) 軽元素バルク単結晶 (Si, SiC, たんぱく質結晶、有機単結晶) 中の転位観察

例 CZ-Si結晶のネック部 (丸のまま測定したい)

BL28B2 SPring-8

BL09 SAGA-LS

サイズ 4mmφ

16 keV 線  $\mu t = 7.6$ ; 異常透過コントラスト (白コントラスト) で観察可能を確認

透過配置

白色線

スリット

線フィルム

CCDカメラ

試料: Si結晶

サブ・ゴニオ (x-y, Rx, Ry, z,  $\omega$ )

サイズ 3mmφ

メイン・ディフラクトメータ

60 keV 線  $\mu t = 0.2$ ; 消衰コントラスト (黒コントラスト)

S. Kawado et al.: J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) A17.

2) 単結晶表面層の結晶性評価 反射配置

例 SiCの高温イオン注入\*, アンニール \*石地ら ポスター発表

**まとめ**

SAGA-LSでは、線トポグラフィによる半導体結晶の評価が可能になりました。

\* SAGA-LSにおける装置と観察例 (産業利用)

- 単色、白色 線トポグラフィ -

\* さらなる応用の可能性

- 実験室系で困難な観察に対応可;
- 利用相談をお待ちしています -

# TEM トモグラフィーによる金属材料評価

九州大学総合理工学研究院 波多 聡

TEM (透過電子顕微鏡) と X 線 CT (コンピューター断層撮影) 技術を組み合わせた TEM トモグラフィーは、TEM の可能性をひろげる新しいイメージング技術として認知されつつある。Fig. 1 の右半分に列挙したように、TEM には様々な観察モードがあり、コントラスト (像強度の差) の成因と特性が各観察モードで異なる。Fig. 1 の左半分に挙げた種々の観察対象に応じて、最適な (試料の厚みと質量に対して単調変化する像強度、および高いコントラストが得られる) 観察モードを選択することが、信頼度の高い 3 次元再構成像の取得には不可欠である。以下に、TEM トモグラフィーによる金属材料評価の具体例を示す。

**析出物**：加工材中の析出物に導入されたせん断ひずみ量の測定[1]、規則-不規則変態に伴う相分離析出物の 3 次元形態と組成分配の可視化[2]、フェライト系耐熱鋼のマルテンサイトラス界面析出物の 3 次元形態観察[3]など。

**転位組織**：転位は従来のステレオ法でも 3 次元観察が可能であるが、複雑な転位形態や高転位密度を有する場合には、連続傾斜像から再構成した 3 次元画像を任意の方向から観察できるトモグラフィーが有効である。ケンブリッジ大学のグループにより、六方晶系 GaN 単結晶の転位組織に TEM トモグラフィーが初めて適用された[4]。その後、講演者らのグループは Si 単結晶に導入したクラック近傍の転位組織[5]、および鉄鋼材料の転位組織に同様の手法を適用している。

**結晶ドメイン組織**：講演者らは、規則合金の正方晶ドメイン構造におけるバリエーション (同一方向の結晶軸を有するドメイン群) を 3 次元可視化することに成功している[6]。バリエーションは結晶軸方向の違いのみで組成や結晶構造は変化しないので、TEM 暗視野法 (回折コントラスト) によるバリエーションの選択的イメージングが唯一の方法である。消衰距離 (回折強度が極大を経て再びゼロになるまでの結晶厚み) の長い規則格子反射で結像すれば、回折コントラストの像でありながら、像強度と試料厚みの間に単調関数関係が満足され、トモグラフィー観察が可能となる[2, 6]。

## 【参考文献】

- [1] K. Inoke, K. Kaneko, M. Weyland, P. A. Midgley, K. Higashida and Z. Horita: *Acta Mater.*, **54** (2006), 2957.
- [2] S. Hata, K. Kimura, H. Gao, S. Matsumura, M. Doi, T. Moritani, J. S. Barnard, J. R. Tong, J. H. Sharp and P. A. Midgley: *Adv. Mater.*, **20** (2008) 1905.
- [3] 光原昌寿, 池田賢一, 波多聡, 中島英治, 若井隆純: *まてりあ*, **46** (2007), 800.
- [4] J. S. Barnard, J. Sharp, J. R. Tong and P. A. Midgley: *Science*, **313** (2006), 319.
- [5] M. Tanaka, K. Higashida, K. Kaneko, S. Hata and M. Mitsuhashi: *Scripta Mater.*, **59** (2008), 901.
- [6] K. Kimura, S. Hata, S. Matsumura and T. Horiuchi: *J. Electron Microsc.*, **54** (2005), 373.

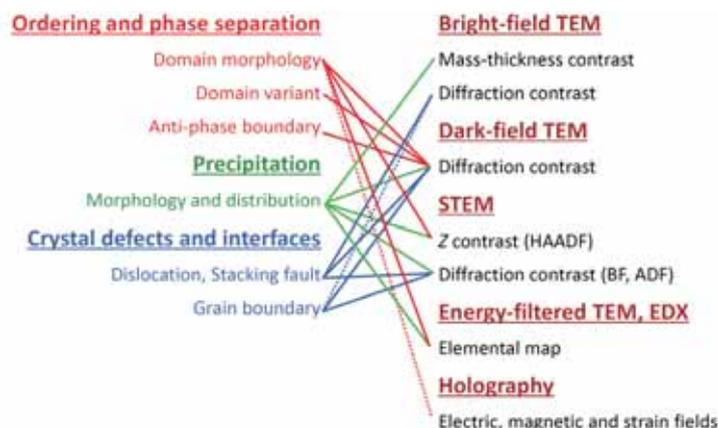
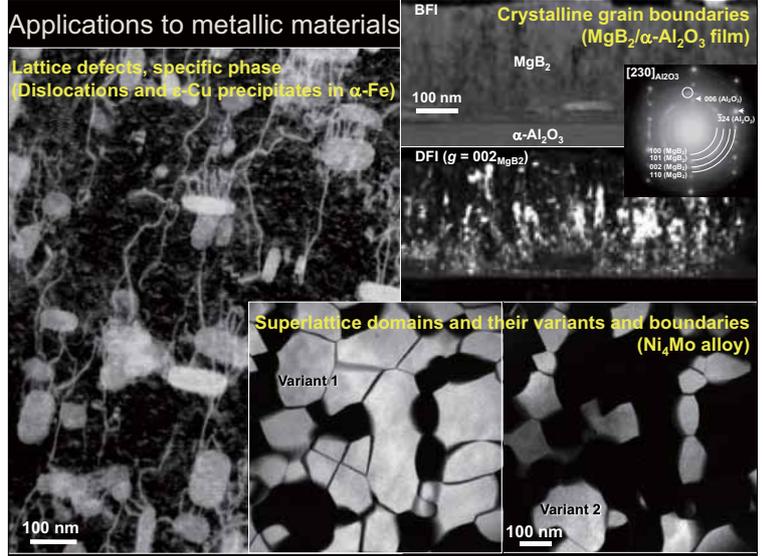


Fig. 1. Microstructures in metallic materials and appropriate imaging modes and contrast.

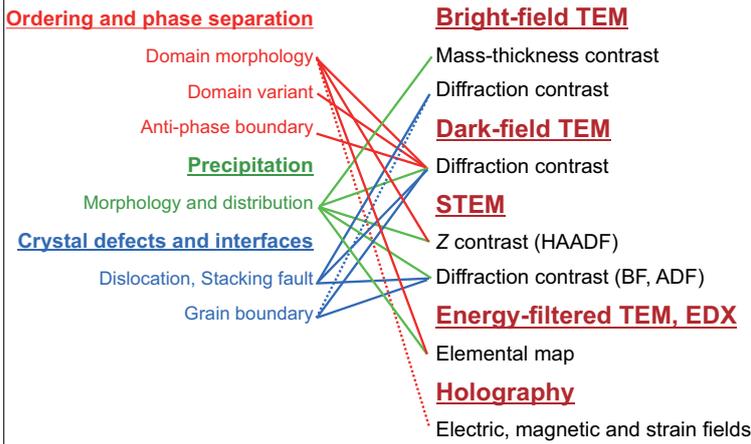
# TEMトモグラフィによる金属材料評価 Characterization of metallic materials using TEM tomography

波多 聡

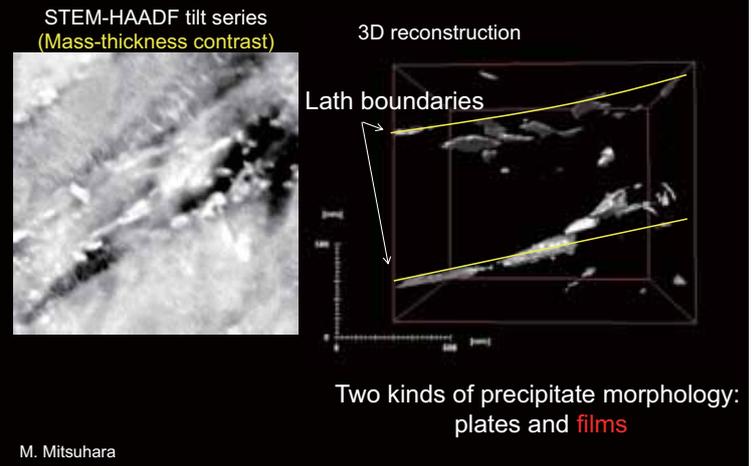
九州大学 大学院総合理工学研究院



## Microstructures in metallic materials and appropriate 3D imaging modes



## Precipitates formed at martensite lath boundaries in ferritic (magnetic) steel with vanadium addition



### Phase separation of $\gamma'$ domains in Ni-Al-Ti superalloy

Doi et al.: Superalloys (2004)  
 Tian, Sano and Nemoto: J. Jpn. Inst. Metals (1989)

Ni-8.5 at.% Al-5.4 at.% Ti  
 940°C-0.75 h  $\Rightarrow$  750°C-12 h    750°C-48 h    750°C-192 h

- Precipitation of **disordered  $\gamma(A1)$**  retards coarsening of **ordered  $\gamma'(L1_2)$**  domains.
- 3D morphology of  **$\gamma$  phase** and elemental distribution (Ti)?

### Part of DFTEM tilt series of $\gamma'$ domains

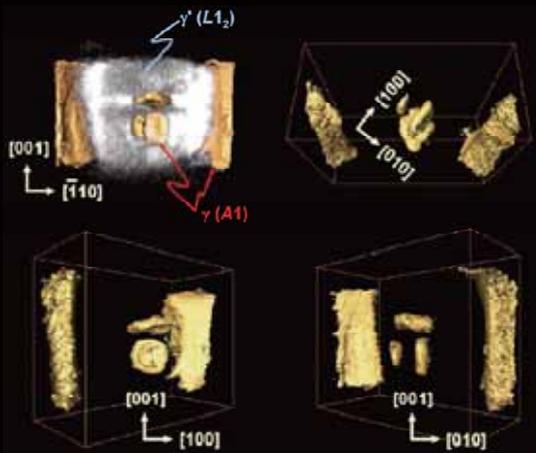
Ni-8.5 at.% Al-5.4 at.% Ti    940°C-0.75 h  $\rightarrow$  750°C-192 h

Diffraction contrast (TEM-DF)

FEI TECNAI-20, 200 kV,  $g(hkl) = 001$  ( $L1_2$  superlattice reflection) -60° to +60°, 2°/step

# Tomographic reconstruction of $\gamma'$ and $\gamma$

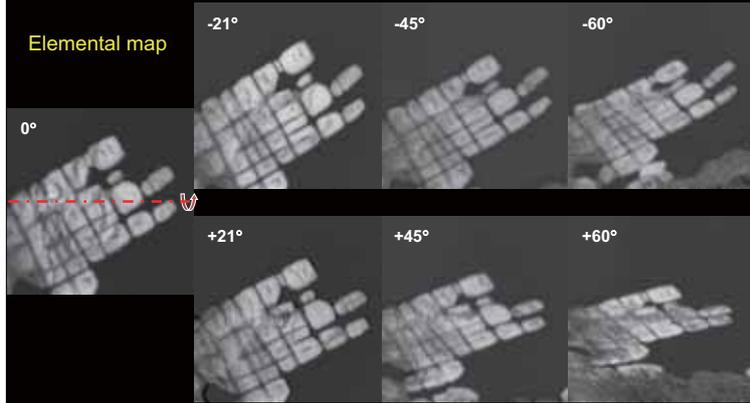
Ni-8.5 at.% Al-5.4 at.% Ti      940°C-0.75 h → 750°C-192 h



Hata et al. (2008)

# EFTEM (Ti $L_{2,3}$ edge) tilt series

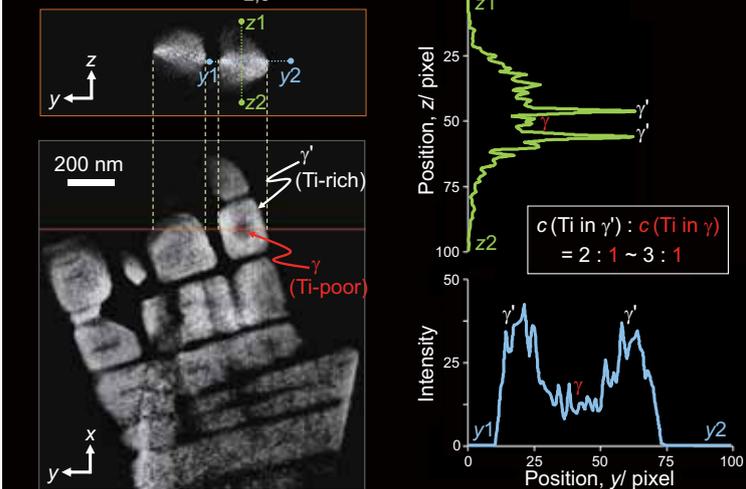
Ni-8.5 at.% Al-5.4 at.% Ti      940°C-0.75 h → 750°C-48 h



FEI CM-300, 300 kV, Three-window method ( $E = 466$  eV,  $\Delta E = 20$  eV) -75° to +75°, 3°/step

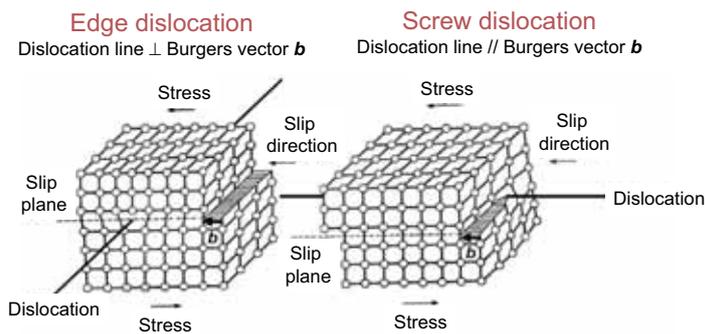
# Cross-sections of 3D reconstructed Ti( $L_{2,3}$ ) map

Hata et al. (2008)



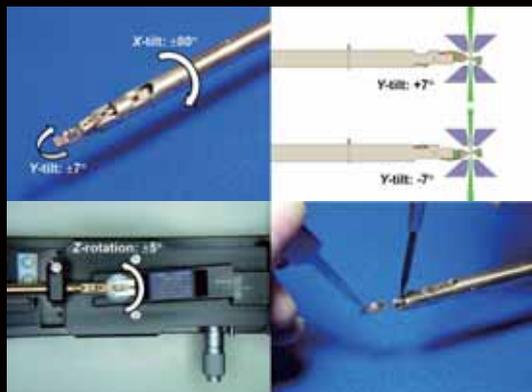
# Dislocation in crystal

1D lattice defect having a role of plastic deformation of crystals



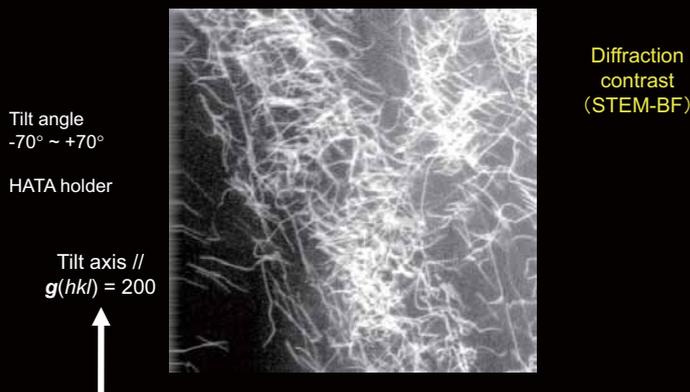
From the textbook by H. Yoshinaga

# High-angle triple-axis (HATA) holder for diffraction-based electron tomography



DFTEM tomography holder system, Model HATA-8075  
Index dock system, Model HATA-IDS005  
<http://www.melbuild.com/>

# Dislocations in austenitic stainless steel (SUS316) after 5% compressive deformation at room temperature



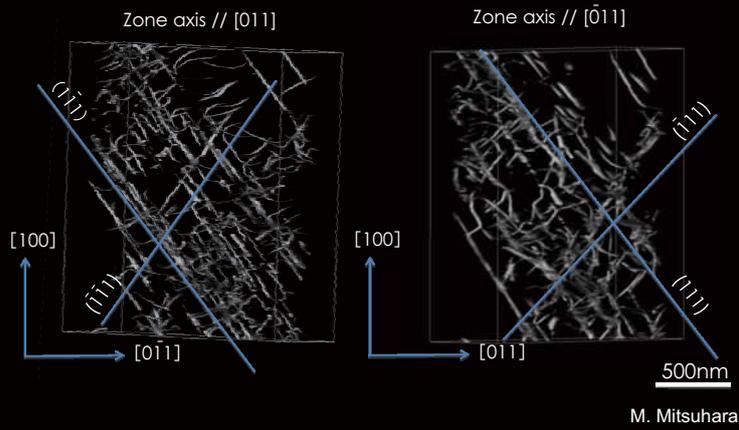
Tilt angle -70° ~ +70°  
HATA holder

Tilt axis //  $g(hkl) = 200$

500 nm

M. Mitsuahara

Dislocations on {111} slip planes in austenitic stainless steel (SUS316) after 5% compressive deformation at room temperature



## Summary

TEM tomography:

A new tool for characterizing nanostructures in metallic materials

Future plans:

Collaboration,  $\Omega$ -HVEM, Quantitative, 4D (time, composition, etc.)

## Acknowledgements

Kyushu University, Japan

木村耕輔、松山加苗、松村晶、光原昌寿、池田賢一、中島英治  
田中將己、東田賢二、金子賢治、友清芳二、板倉賢、桑野範之

Mel-Build, Japan

宮崎裕也

University of Cambridge, UK

J. S. Barnard, J. R. Tong, J. Sharp, P. A. Midgley

Financial support from

Kyushu University

JSPS and MEXT, Japan

Iketani Science and Technology Foundation

Konica-Minolta Image Science Foundation

## 位相コントラストX線イメージング法と高分子材料の観察

米山 明男、<sup>1</sup>隅谷 和嗣、<sup>2</sup>山崎 孝則、上田 和浩、<sup>1</sup>平井 康晴  
(株) 日立製作所基礎研究所、<sup>1</sup>九州シンクロトロン光研究センター、  
<sup>2</sup>日立電線 (株) 技術本部技術研究所

位相コントラストX線イメージング法は、X線がサンプルを透過した際に生じた位相シフトを画像化する方法である。硬X線領域において位相シフトを与える散乱断面積は、吸収による振幅の変化を与える散乱断面積に比べて、軽元素に対して1000倍以上大きいという特徴がある。このため、従来の吸収型X線CTでは観察が難しかったポリマーやハイドレートなど高分子材料や、生体の軟部組織など主に軽元素で構成されたサンプルでも、高精細かつ無造影に観察することができる。

位相シフトを検出する方法として、X線干渉法や屈折コントラスト法などが開発されている。このうち、屈折コントラスト法はサンプルによって生じたX線の屈折角を下流に設置したアナライザ結晶の回折を利用して検出する方法である。X線干渉法に比べて密度分解能は低下するが、密度のダイナミックレンジが広いという特徴がある[1]。このため、気泡等を内包した高分子材料や骨を含む生体試料など、大きな密度差があるサンプルの観察に適している [2]。

今回、上記手法を用いて電線の絶縁材料である発泡ポリマーの観察を行った。使用したX線のエネルギー13.4 keVで、アナライザ結晶の回折面としてSi(220)を用いた。3次元観察におけるプロジェクション数は200で、測定時間は4時間であった。図1に得られた発泡ポリマーの3次元像を示す。内部の気泡を明瞭に可視化できていることがわかる。また、定量解析の結果、空隙率は72%であり、質量と体積の計測から得られた値とほぼ一致した。今後は、ポリマーの構造と電気的な特性との関連について評価を進める予定である。

[1] A. Yoneyama, et al., Med. Phys., 4724(2008)

[2] 米山明男 他、平成19年度 研究成果報告会実施報告書

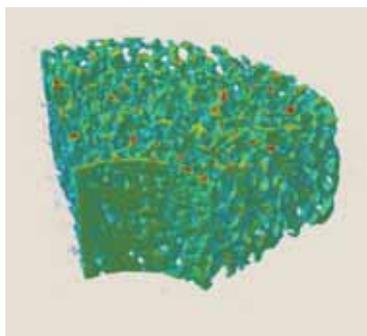


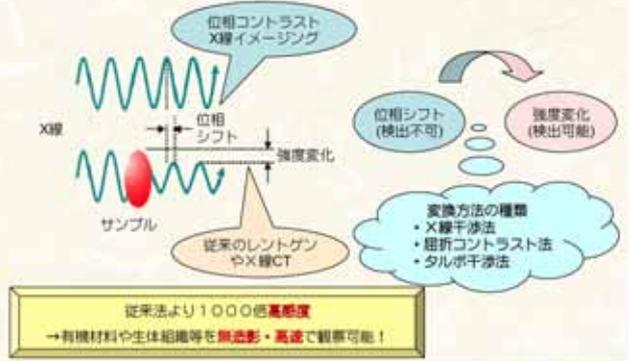
図1 発泡ポリマーの三次元ボリュームレンダリング像

# 位相コントラストX線イメージング法と 高分子材料の観察

(株)日立製作所 基礎研究所  
米山 明男、上田 和浩  
九州シンクロトン光研究センター  
隅谷 和嗣 平井 康晴  
日立電線(株)技術本部技術研究所  
山崎 孝則



## 位相コントラストX線イメージング法



## X線干渉法



参考文献: Nucl. Instrum. Meth. A 523, 217-222(2004)など



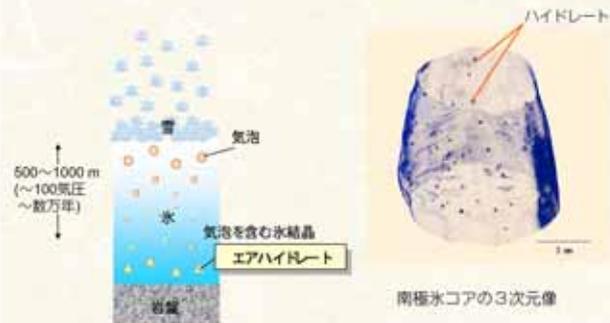
## X線干渉法による生体観察例



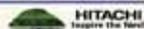
参考文献: Neuroscience 138, 1205(2006)



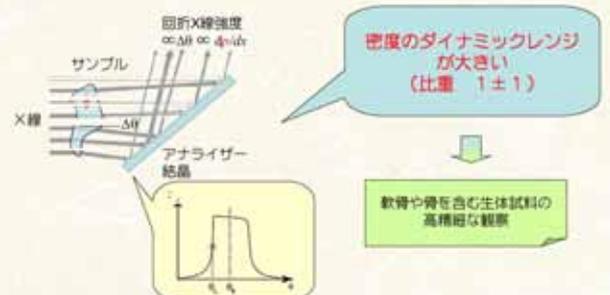
## X線干渉法によるエアハイドレートの観察



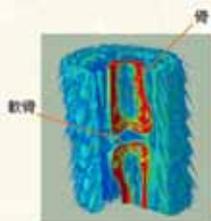
参考文献: Rev. Sci. Instrum. 77, 053705(2006)



## 回折コントラスト法 (Diffraction-enhanced imaging)



### 屈折コントラスト法による生体観察例



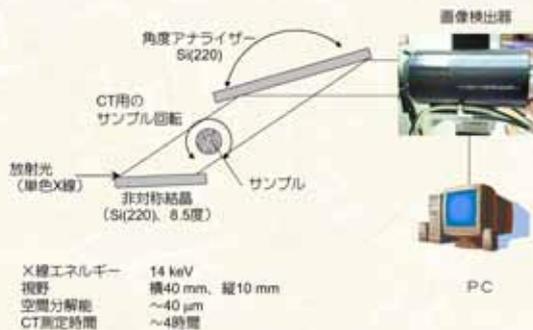
ラット尾の三次元像

- 有機材料（発泡ポリマーなど）でも高精細に観察可能？
- 複合材料（金属＋有機材料）を同時に観察可能？

Med. Phys. 35, 4724 (2008)



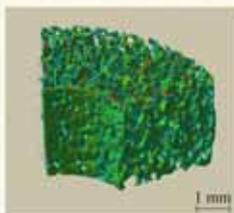
### 佐賀LSのイメージングシステム



### 屈折コントラスト法による電線絶縁材料の観察



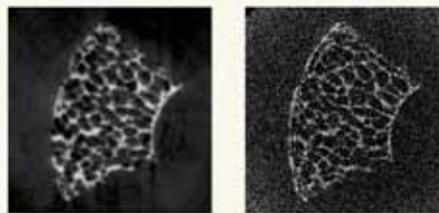
高周波同軸ケーブルの模式図



発泡ポリマーの三次元像



### 従来X線CTとの比較



屈折コントラスト法

従来X線CT

発泡ポリマーの断面像



### まとめ

- 位相コントラストX線イメージング法は、試料によって生じた位相シフトを画像化する手法で、従来法に比べて1000倍以上高感度である。
- X線干渉法は生体やハイドレートなどの高精細な観察に、屈折コントラスト法は軟骨を含む生体試料の観察に利用されている。
- 屈折コントラスト法を用いて高分子材料（発泡ポリマー）の観察を試みた結果、高精細な三次元像の取得に成功した。本手法が有機材料の評価に有効であることがわかった。
- 今後は、発泡ポリマーの構造と電気的な特性との関連について評価を行うと同時に、X線の高エネルギー化による*in situ*での観察を試みる。

X線干渉法による観察は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光施設のS2課題「分離型X線干渉計を用いた位相コントラスト法による生体*in vivo*観察」(課題番号2005S2-001)のもとで、筑波大学武田直樹講師、産総研竹谷和氏、アステラス製薬藤田氏、志麻氏との共同研究で実施した。

