

B

FE-TEMによるナノ領域分析技術

IT(Information Technology)において中心的役割を演じるのは、多量の情報を高速に処理する半導体デバイスやハードディスクなどの周辺機器である。このようなハードウェアの高速化、大容量化には、設計ルールの微細化(2005年には0.1ミクロンを切ると予想されている)や新しい材料の開発が不可欠となっている。そのため、各種デバイスの構造を調べるには、走査型電子顕微鏡(SEM)では対応できなくなり、透過型電子顕微鏡(TEM)が主役を演じるようになってきている。

ここでは、電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)とエネルギー分散型X線分光法(EDX)および電子エネルギー損失分光法(EELS)の組み合わせによって達成される、ナノメートル領域の微小部分分析技術を紹介する。

B-1 透過型電子顕微鏡の概略

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope 以下TEMと略記)は、通常100~400keVのエネルギーをもつ電子線を試料に照射し、試料を透過した電子をレンズによって結像させ、試料の微細な形態や構造の観察に用いられるものである。電子顕微鏡の結像には、試料中を通過する際にエネルギーを失わない電子、すなわち透過電子と弾性散乱電子が主に用いられる。これに対し、試料中を通過する際に物質と相互作用してエネル

ギーを失った非弾性散乱電子のエネルギースペクトルを測定して元素分析や状態分析するのが、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy 以下EELSと略記)である。また、試料中で電子線によって励起された原子から生じる特性X線を測定して元素分析するのが、エネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy 以下EDXと略記)である。TEMによって得られる情報を第1表にまとめて示す。

第1表 TEMによって得られる情報

観測項目	用いる現象	概要
形状 厚さ	原子による散乱	・組成によってコントラストが異なることを利用して、TEM像から形状や膜厚を調べる。
結晶状態 結晶欠陥 結晶ひずみ	結晶による回折	・結晶方位の違いによってコントラストが異なることを利用して、結晶欠陥や結晶のひずみなどを調べる。
原子配列	回折の際の位相差	・位相差コントラストによって得られる格子像から、原子配列を調べる。
結晶構造	電子線回折	・電子線照射領域で得られる回折パターンから結晶構造を調べる。 ・絞りを使う制限視野法と、ナノメートルの電子線を使うナノディフラクション法がある。
組成	特性X線の発生(EDX)	・特性X線を測定し、電子線照射領域の成分を調べる。 ・線分析や面分析もできる。
	エネルギー損失(EELS)	・透過電子のエネルギーを測定し、電子線照射領域の成分を調べる。 ・線分析や面分析もできる。
状態	エネルギー損失(EELS)	・スペクトル形状の違いから化学状態や電子状態などを調べる。 ・状態ごとのマッピングができる。

1) 味岡恒夫ほか：ULSI製造のための分析ハンドブック、(1994)、第4章

B-2 微小部分分析手法の比較

電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)の微小部分分析の性能について、微小部分分析の代表的な装置である、電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission-Scanning Electron Microscope 以下FE-SEMと略記)および電界放射型オージェ電子分光法(Field Emission-Auger Electron Spectroscopy 以下FE-AESと略記)と比較して第2表に示す。

第2表 分析の空間分解能の比較

装置	分析手法	分析分解能
FE-SEM	EDX	1-3 μm
FE-AES	AES	30 nm
FE-TEM	EDX,EELS	1 nm

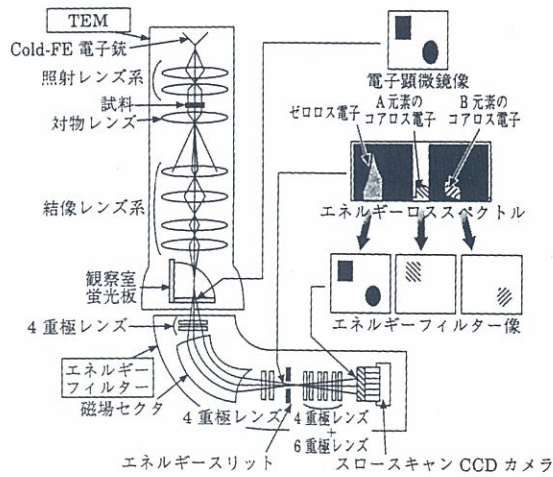
FE-SEMのEDX分析の空間分解能は、特性X線の発生領域によって決まり、1-3μm程度となる。電子線をいくら細く絞っても、試料中で電子が散乱されて特性X線の発生する領域が広がるためである。

FE-AESの分析の空間分解能は、オージェ電子の発生領域によって決まり、試料面における電子線の最小サイズ10nmの2~3倍、約30nmである。オージェ電子は試料表面から深さ3nm以内の領域で発生されたものだけが検出され、それより深いところから発生したオージェ電子は検出できないことから、空間分解能は試料面上でのビーム径に近い値となる。

FE-TEMのEDX分析の空間分解能は、SEMと同様に特性X線の発生領域で決まるが、TEM観察用の薄膜試料の厚さが $0.1\mu\text{m}$ 程度であることから、電子線のエネルギーがSEMより1桁程度高いことから、特性X線の発生領域の横方向への広がりには小さく、最小電子ビーム径に近い約 1nm の空間分解能が得られる²⁾。

FE-TEMのEELS分析の空間分解能は、ナノビームを用いた場合には、EDXの場合と同様、最小電子ビーム径に近い約 1nm の空間分解能が得られる。

イメージングEELS装置の概略を第1図³⁾に示す。このイメージングEELSでマッピングする場合には、電子線は細く絞る必要はなく、空間分解能は主として対物レンズの色収差によって決まり、 1nm 程度の値が得られる³⁾。



第1図 TEMおよびイメージングEELS装置の概略

2)堀内繁雄ほか：透過型電子顕微鏡、(1999)丸善

3)木本浩司：まてりあ、vol.36(1997),No.4,p.344

エレクトロニクス分野への応用

B-3

エレクトロニクス分野におけるFE-TEMの微小部分分析技術の代表的な応用例を、第3表にまとめ

第3表 FE-TEMによる微小部分分析技術の応用例

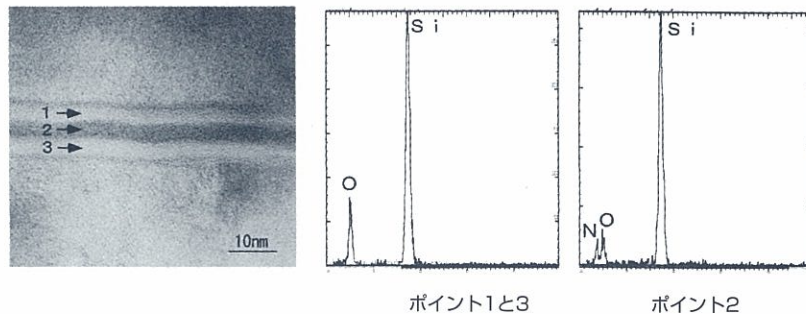
対象物	調査領域	調査内容
ULSIチップ	薄膜	<ul style="list-style-type: none"> ゲート絶縁膜の膜厚、界面の凹凸 キャパシター絶縁膜の層構造、膜厚、組成 バリアー膜の膜厚、組成、結晶性 配線膜の結晶性、粒径
	異常部	<ul style="list-style-type: none"> 異物（パーティクル、ヒロック、デンドライト）の形状、組成、結晶性 形状（設計構造との比較） 界面汚染元素の特定 イオン注入やトレンチ形成による結晶欠陥やひずみ
パッケージ	接合部	<ul style="list-style-type: none"> はんだ/リードフレーム界面やワイヤ/パッド界面の微細構造、合金組成
ハードディスク	薄膜	<ul style="list-style-type: none"> 磁気ヘッドの膜厚、形状 保護膜の膜厚、膜質 記録膜の膜厚、粒径、粒界偏析
	異常部	<ul style="list-style-type: none"> 形状異常 界面汚染元素の同定
LCD	薄膜トランジスタ部	<ul style="list-style-type: none"> 形状、膜厚、組成
CD, DVD, MO	記録膜近傍	<ul style="list-style-type: none"> 形状、膜厚、組成

事例1 EDXによるナノ領域組成分析

B-4

フラッシュメモリーのゲート絶縁膜に使われているシリコンの酸化膜と窒化膜の積層構造の組成を調べた例をTEM像とともに第2図に示す。

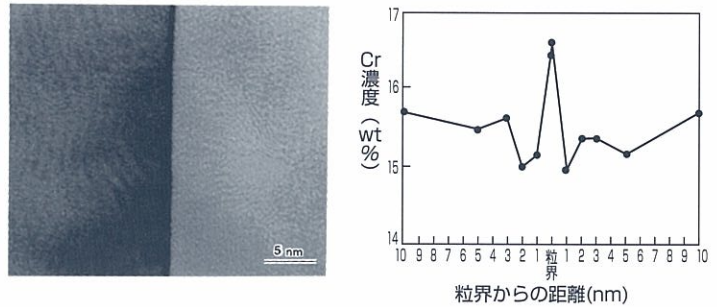
TEM像から積層膜は3層からなり、EDXのスペクトルから黒っぽい層がシリコン窒化膜で、白っぽい層がシリコン酸化膜であることがわかる。



第2図 ゲート絶縁膜の積層構造のTEM写真と各層のEDXスペクトル

界面近傍に存在する元素を、EDXのライン分析(多点分析)によって測定した例をTEM像とともに第3図に示す。

SUS304の粒界近傍にCrが偏析している様子がわかる。このような粒界あるいは界面近傍の元素の分布を正確に測定するためには、粒界あるいは界面が電子線に対して平行になっていることが重要である。

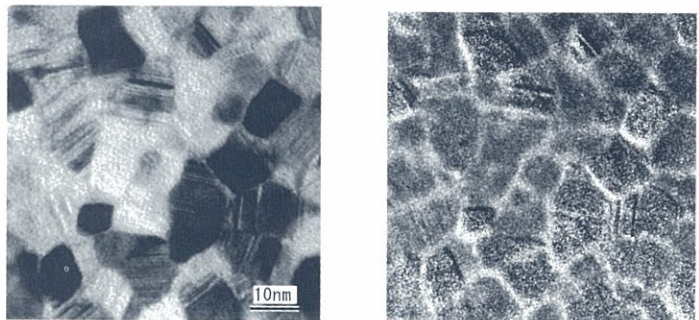


第3図 SUS304ステンレス鋼の粒界近傍のTEM像とEDXによるCrのライン分析例

ハードディスクの記録膜に使われているCoCrTa薄膜のTEM像(ゼロロス像^{注1)})とCrのコアロス像^{注2)}を第4図に示す。

ゼロロス像から、10nm程度の大きさの結晶粒が認められる。

コアロス像の白い部分はCr濃度が高い領域であることを示しており、ゼロロス像との対比により、Crが結晶粒界に濃化していることがわかる。



ゼロロス像

Crコアロス像

第4図 CoCrTa薄膜のゼロロス像とCrのコアロス像

注1) 試料を透過した電子のうち、エネルギー損失がゼロの電子だけで結像させた像

注2) 試料を透過した電子のうち、特定の元素の電子を励起することによってエネルギーを失った電子だけで結像させた像

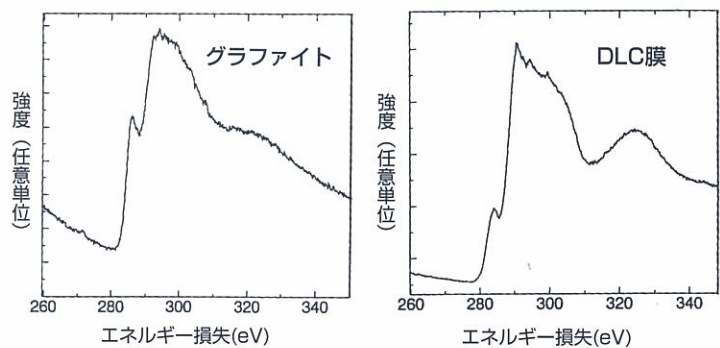
DLC膜の膜質を調べるために、グラファイトとDLC膜のEELSスペクトルを測定した結果を第5図に示す。

このスペクトルの280~290eVの領域は、ELNES (Energy Loss Near Edge Spectrum) と呼ばれ、着目原子の化学状態を反映している。また、290eVより高いエネルギー領域はEELFS (Electron Energy Loss Fine Structure) と呼ばれ、着目原子の結合距離や周囲の原子の配位構造を反映している。

これらのスペクトルは、DLC膜とグラファイトでは、化学状態も原子配置も異なることを明確に示している。

FE-TEMのEDXとEELSを用いた微小部分分析技術の一端を紹介した。

EDXは分析技術としてはすでに確立されており、FEタイプのTEMを使えば基本的には1~2nmの空間分解能で分析できる。FIB加工で作製したブリッジ型の試料では強いシステムピークが生じるという問題があったが、マイクロサンプリング法



第5図 グラファイトとDLC膜のEELSスペクトル

やピックアップ法などの技術によって解消された。EELSは分析技術としては確立されたとはいえず、まだまだ発展途上にあると考えられる。軽元素の感度が高いことや状態分析ができるなどの特徴を生かした分析例を蓄積しているところである。

これまで得られた分析解析技術を駆使してお客様の問題解決に役立てていただけるよう努力するとともに、さらなる分析解析技術の向上によって、より高度な要求にこたえられるよう技術革新を図っていきたい。

[西神事業所 物理解析室 笹川薫]