

# TEM収束電子線回折法による局所歪み解析

半導体産業分野ではデバイスの微細化とともに、デバイスの性能と安定性、信頼性等に関する様々な問題が生じつつある。その一つに半導体集積回路(IC)を構成する層内や基板にかかる応力がある。付加応力はデバイスの性能劣化や不良発生の原因となる可能性がある。一方、電気特性向上のために、構成する層内に歪みを導入することが試みられており、デバイス内部の局所的応力を定量的に評価することが重要課題となっている。応力解析にはX線回折法やラマン分光法が知られているが<sup>\*1) \*2)</sup>、デバイスを構成するnmオーダーの局所領域への適用は困難である。局所応力解析の一手法に、透過型電子顕微鏡(TEM)による収束電子線回折(CBED)パターンを利用する方法がある<sup>\*3)</sup>。CBED法は局所領域の格子歪みを高い空間分解能で定量的に測定できる点で優れている。しかし、薄膜試料を取り扱うTEM法では試料作製で生じる応力緩和の問題や歪み解析に要する時間の問題から、ルーチンワークとしてデバイス解析に適用するにあたっては様々な解決すべき問題がある。今回は、CBEDを利用した格子歪み解析法の原理と特徴を紹介するとともに、CBED法でえられる結晶学的情報や基礎測定試験の実例を取上げながらデバイス解析への可能性を紹介する。



技術本部  
エレクトロニクス事業部  
物理解析部  
ナノ組織解析室  
西澤 普賢

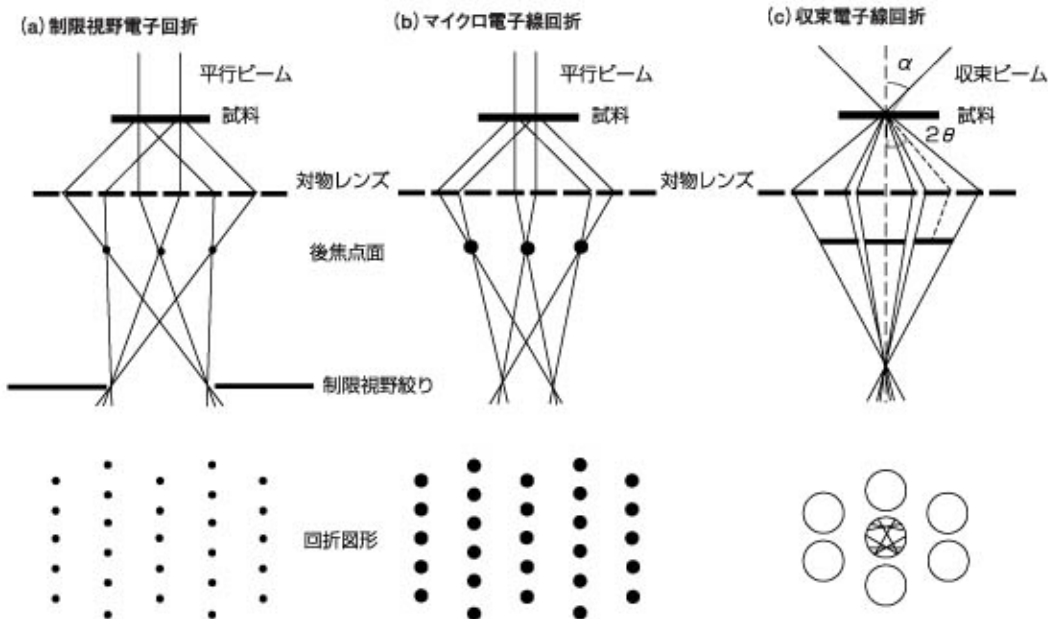
## E-1 CBED法による歪み測定原理

### 収束電子線回折と制限視野電子線回折の違い

TEM観察用薄膜材料に電子線を入射させると、顕微鏡像(実空間の情報)と電子回折像(逆空間の情報)がえられる。TEMによる歪み解析は電子回折像より格子定数を求め、既知となる格子定数との差異から格子歪みを導出する。通常の像観察は第1図(a)で示すように平行な電子線を入射させて行い、電子線照射エリアを制限した制限視野電子回折(SAD)図形には各結晶格子面からの回折が斑点として現れる。これら回折斑点の間隔から格子定数を求めることができるが、0.5%精度と $\mu\text{m}$ 以下の空間分解能をえるのは容易ではない<sup>\*4)</sup>。第1図(b)で示すマイクロ電子線回折では入射電子線を絞ることで回折領域(電子線照射エリア)を小さくすることができ、nmオーダーの局所領

域の格子定数測定は可能となる。これら制限視野電子回折では回折斑点の幾何学的配列から結晶幾何学的情報がえられる。一方、収束電子線回折図形は第1図(c)で示すように、電子線を円錐状に絞って入射させるのでディスクとなって現れる。ディスクには零時ラウエゾーン(ZOLZ)反射問の干渉による縞模様コントラストと高次ラウエゾーン(HOLZ)反射による線状のコントラスト(HOLZ線)が現れる。IC基板に用いられるSiの[012]方向に入射したHOLZパターンの観察例を第2図に示す。CBED図形の中心にZOLZ反射のディスク、外側にHOLZ反射の白い線(明線)で連なる円環(HOLZ環)が認められる。第3図は第2図中央の明視野ディスクの拡大像であり、ディスク内には先に述べた明線と対になる暗線が認められる。これら暗線の現れる位置は結晶

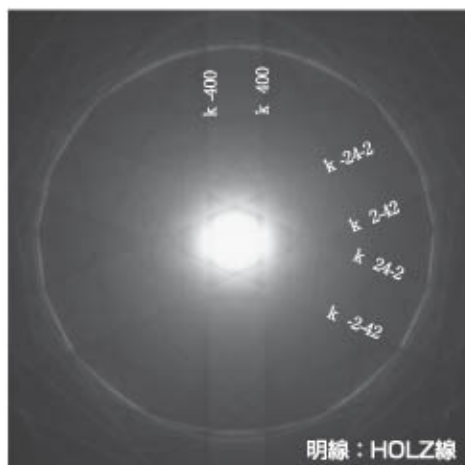
第1図 入射電子線と回折図形の模式図



### 参考文献

- \*1) Keisuke Tanaka and Yoshiaki Akiwara: Stress Evaluation by Synchrotron Radiation, 日本材料学会, 第131回X線材料強度部門委員会研究討論会資料, 2000,38-43
- \*2) 赤木与志朗、岡本康成: 顕微ラマン分光法による半導体応力解析, 日本金属学会会報, 34(7), 1995,889-894
- \*3) Tanaka, M. and Terauchi, M.: Convergent Beam Electron Diffraction, JEOL-MARUZEN, 1985, p.35
- \*4) 堀内繁雄、弘津禎彦、朝倉健太郎: 電子顕微鏡Q&A、アグネ承風社、p.230

第2図 Siの[012]晶帯軸入射収束電子回折図形



第3図 Siの[012]晶帯軸入射収束電子回折図形の明視野ディスク



の格子定数や電子線の波長のわずかな変化に対応して敏感に変化する。この理由は、電子回折の原理Braggの条件からわかる。結晶の格子面間隔を $d$ 、回折角を $\theta$ 、電子線の波長を $\lambda$ とすると(1)式が成り立つ。

$$2d \sin \theta = \lambda \cdots \cdots (1) \text{ : Braggの条件式}$$

(1)式を $\lambda$ 一定のもとで微分すると(2)式がえられる。

$$\Delta \theta / \Delta d = -(\tan \theta) / d \cdots \cdots (2)$$

立方晶の場合、格子定数 $a$ と面間隔 $d$ の関係は $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ なので(3)式がえられる。

$$\Delta \theta / \Delta a = -(\tan \theta) / a \cdots \cdots (3)$$

格子定数 $a$ が変化すれば回折角 $\theta$ が変化する。すなわち、回折線の位置がシフトすることになり、 $\theta$ が大きいほど(高次回折ほど)回折線のシフト量が大きいことがわかる。この特徴を利用して局所領域のわずかな格子定数の差を測定することが

可能である。格子定数の絶対値を求めるには、動力学的回折理論に基づくシミュレーション解析を行い、0.1%以下の誤差で求めることができる<sup>\*5)</sup>。また、運動学的近似であっても、格子歪みは0.1%程度の精度で格子定数の変化を検出することができ、相対的变化であれば0.01%程度の变化も検出も可能といわれている<sup>\*6)</sup>。

これまで、CBED法の歪み測定原理を述べてきたが、CBED法を用いて、諸々の条件で観察を行えば、たとえば、試料の膜厚、結晶の対称性、構造因子、極性、積層欠陥ベクトル、転位のバーガスベクトル等の情報もえられる。その実例をいくつか次項で紹介する。このように、CBED法では幾何学的な情報に加えて、ディスク内に現れる強度分布から様々な結晶学的情報を引き出すことが可能である。

参考文献

- \*5) 友清芳二、松村 品：  
電子顕微鏡、  
24,1989,90-97
- \*6) 友清芳二、奥山 哲也：  
顕微鏡、39,2004,42-43

## E-2 CBED法の特徴

### 利 点

- 1) TEM観察により測定個所との対応が可能であるのでピンポイント解析が行える。
- 2) 格子歪みを直接的に求めることができ定量性に優れている。
- 3) nmプローブを利用するため、試料面内の空間分解能は高い(電子線入射方向に対しては厚さ方向の平均値になる)。X線回折法やラマン分光法と比較すると空間分解能に優れている。

### 欠 点

- 1) HOLZパターンがえられる晶帯軸入射方位が限られているので、デバイスを構成する形状因子により測定が不可能な場合がある。
- 2) HOLZパターンが観察される試料厚さにTEM試料を作製する必要がある。
- 3) 構成原子の組成、組成比によってはHOLZパターンがえられない。
- 4) 観察試料の薄膜化によって応力緩和が生じる。

## E-3 CBED法を利用した測定例

### ①酸化膜/シリコン界面近傍の歪み測定例

測定試料はLSI用Siウエハ表面にシリコン酸化膜を堆積させた試料である。第4図(a)は無歪み

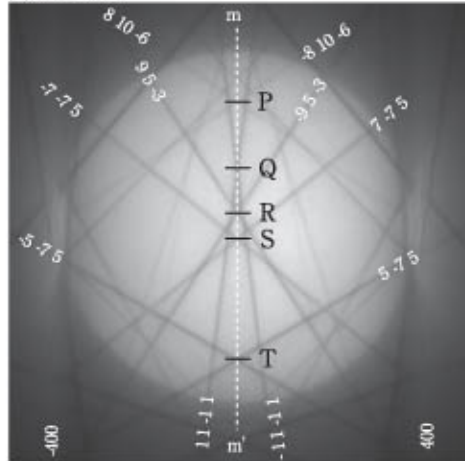
領域Siの[023]入射CBEDパターンの明視野ディスクである。図中には代表的なHOLZ線の指数を白字で表記し、004菊池線と平行な方向に対称線 $m\cdot m'$ を示した。図に示されるHOLZパターンは

対称線に対して鏡映の関係を示している。第4図

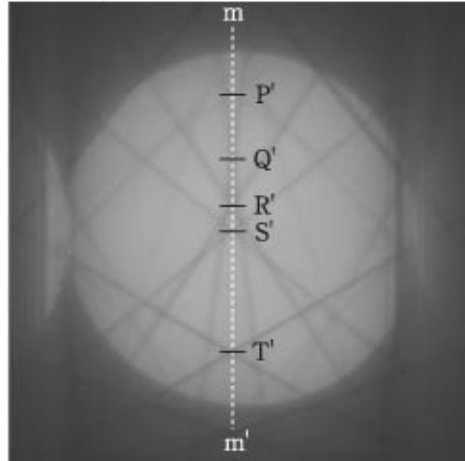
(b)は界面近傍の歪み領域で撮影した結果である。HOLZ線は第4図(a)と比較してブロードな状態であり、表記するHOLZ線の交点の相対位置に変化が認められる。無歪試料の各HOLZ線の交点をP、Q、R、S、Tとし、第4図(b)にはそれらと同指数のHOLZ線の交点にP'、Q'、R'、S'、T'と記述した。Q'点はQ点より下方へ、R'点はR点より上方へ変化しており、パターン交点の対象線からのわずかなズレにより格子定数の不均一性がわかる。相対位置の変化量からシミュレーション解析を行い、第4図(b)で示す領域には膜界面と垂直な方向に約0.2%格子歪み量の引張応力が生じていることがわかった。

第4図 Siの[023]晶帯軸入射収束電子回折図形

(a) 無歪み領域



(b) 歪み領域



## ②試料膜厚の測定例

Siの2波励起条件で撮影したCBEDパターンを第5図に示す。g回折ディスクには左右対称な明暗縞が現れ、明視野ディスクには非対称な縞が現れる。ディスク中心からi番目の暗線までの距離( $r_i$ )と回折角(R)を測定し、(4)式より励起誤差( $s_i$ )を求めることができる。

$$s_i = (\lambda/d^2) (r_i/R) \dots (4)$$

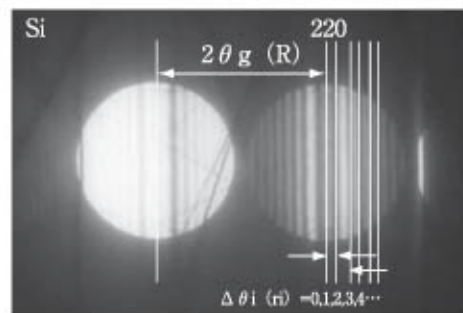
g回折波強度の関係式を試料厚さtの式に変形すると(5)式が成立する。

$$\left(\frac{s_i}{n_i}\right)^2 + \left(\frac{1}{n_i}\right)^2 \cdot \frac{1}{\xi_g^2} = \frac{1}{t^2} \dots (5)$$

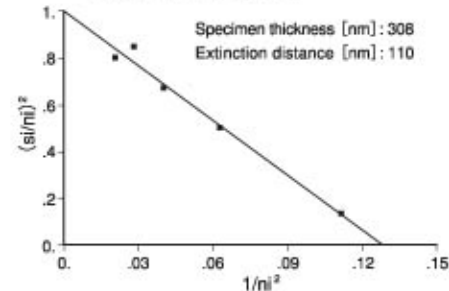
(5)式より、 $(1/n_i)^2$ に対して $(s_i/n_i)^2$ をプロットすると、第6図で示す直線関係がえられる。その傾きから $\xi_g$ が、切片から厚さtが求められ、試料厚さは308nmであった。この方法で求めたtとtの誤差はそれぞれ、±5%および±2%程度である\*7)\*8)。

ここで膜厚測定例を示した背景を紹介する。局所歪み測定を必要とする材料に対して試料厚さが必要な場合がある。デバイスに生じる歪み場は成膜界面、結晶欠陥周囲、析出物周囲等、多種である。たとえば、転位や析出物周囲の歪み測定を行った場合歪み量は測定されるが、応力を考察する上でそれらの分布状況を把握しなければならないことがある。すなわち、体積分率を求める場合、試料膜厚が必要である。他の用途にも流用できる精度良い測定法であるので本紙で紹介した。また、測定精度をさらに高める場合は多波近似によりロッキングカーブを計算し試料厚さを算出する。この場合の誤差は単位胞の大きさの1~2倍程度である\*9)。

第5図 Siの二波励起条件における収束電子回折パターン



第6図 収束電子回折パターンからえられた $(s_i/n_i)^2$ と $(1/n_i)^2$ のグラフ



## ③GaAs系結晶の格子定数測定例

市販半導体レーザ(LD)に使用されているGaAs系結晶の明視野像観察結果を第7図に示す。試料はGaAs基板の上にエピタキシャル成長した積層膜構造であり、積層膜には添加元素が含まれている。図中、基板界面と平行な方向に筋状に観察されているコントラストが積層界面であり、各層をギリシャ文字でI、II、IIIおよび基板と示した。CBED観察は図中●印で示す個所を行い、積層膜、積層膜界面近傍、および基板界面近傍の格子歪み

## 参考文献

\*7)

P.M.Kelly, A. Jostsons, R. G. Blake and J. G. Napier: Phys. Stat. Sol. (a)31,1975,771

\*8)

P.M.Kelly, A. Jostsons, R. G. Blake and J. G. Napier: Phil. Mag. A37,1978, 1

\*9)

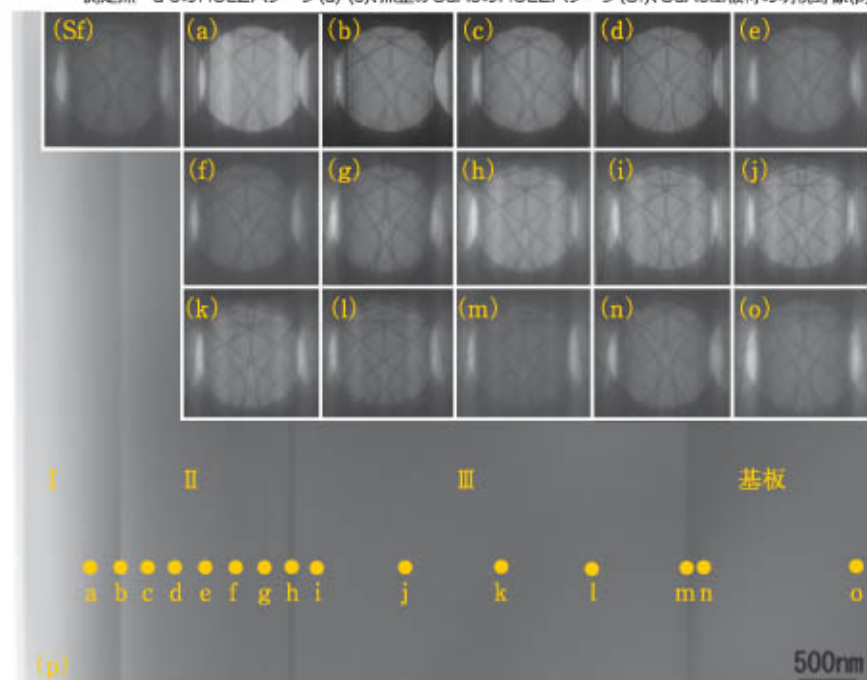
P.Goodman and G. Lehmpfuhl: Acta Cryst. 22,1967,14

状態を調査した。第7図 (a) - (o) は像中に示す各測定個所からのHOLZパターンであり、比較のために無歪みの領域で観察したパターンを (Sf) として示した。各領域でえられたHOLZパターンの特徴を述べる。積層界面近傍を除くHOLZパターンはSfと同様の鏡面对称系パターンであり、交点の相対位置に変化が見られる。交点間の変化量はそれぞれ異なり、それぞれの積層膜 (I、II、III) で格子定数が異なることを意味する。積層界面で測定した第7図 (b) のHOLZ線はSfで示されるようなシャープな暗線ではなく、線幅が広がったブロードな状態を示しており格子定数が不均一であることがわかる。第7図 (h)、(m) では第7図

(b) で示されるほどHOLZ線のぼやけは認められておらず、格子定数の均一性はI/II界面より高いことがわかる。界面近傍から層内 (膜厚中央領域) への格子定数の変化の程度は、たとえば、III層の第7図 (i) から (l) では、交点間の比がほぼ一定であるのに対し、基板界面近傍 ( $\pm 10\text{nm}$ ) ではそれらと異なる値を示すことより歪みの程度が場所により異なることがわかる。第8図 (a)、(b)、(c) は第7図 (m)、(n)、(o) の拡大像であり、各HOLZ線の交点間の距離をA、B、C、Dとしてそれら間隔の比を数値で示した。第8図 (c) で測定されたパターンはシミュレーション解析の結果からSfで示すGaAsの格子定数 $a=0.56534\text{nm}$ と

### 第7図 GaAs基板材のCBED測定

測定点 a-oのHOLZパターン(a)-(o)、無歪みGaAsのHOLZパターン(Sf)、GaAs基板材の明視野像(p)

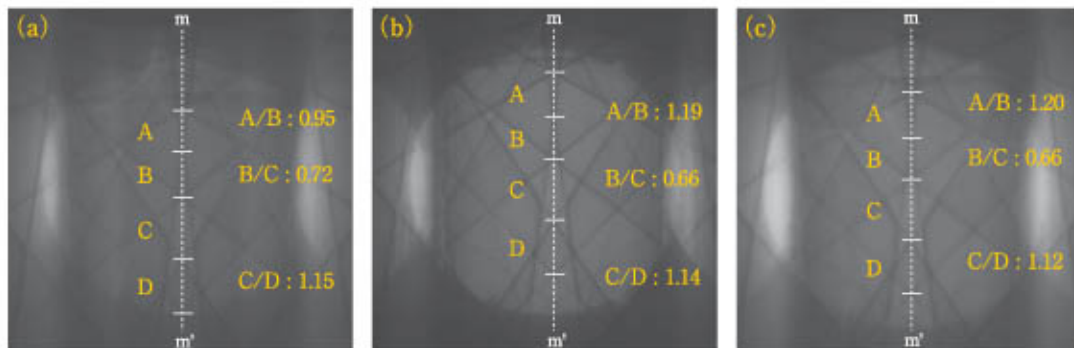


一致しており、基板界面から $1\mu\text{m}$ 離れた位置では無歪みの状態である。第8図 (c) 中に記述した各数値がリファレンスの状態であり、第8図 (b) においてはA/BおよびC/D、第8図 (a) においてはA/B、B/C、C/Dすべてで大きな変化が認められる。このように、歪みが生じているのか否かを見つけない場合、基点とする測定パターンと調査対象個所のHOLZ線の位置に着目することで、格子歪みの情報を入手できる。また、交点間距離A、B、C、Dの比を格子定数変化量の関数としてあらかじめシミュレーション図形から求めれば、格子定数変化量を精度良く求めることができる。

以上のようにCBED歪み解析は、nmオーダーでの精度良い測定位置で、場所の関数として格子歪み量を検出できる有効な評価手段である。

### 第8図 測定点 m, n, oのHOLZパターン

測定点m (a)、測定点n (b)、測定点o (c)



本稿ではCBED法の概要と事例を紹介した。デバイスの微細化にとまない、限定される局所領域での歪み評価は現状ピンポイント解析ができるCBED法に頼らざるをえないと感じている。これ

まで、弊社ではSi系デバイス材の歪み評価に取り組んできたが、化合物半導体や金属材料等への展開も図っており、幅広く対応したいと考えている。