TEMを用いた新しい 高精度歪み計測技術

歪みは材料の力学および機能特性に大きな影響を及ぼす因子の一つで ある。そのため、歪みを高精度に計測する技術は材料の特性評価におい て重要な技術であるといえる。歪み計測法には様々なものがあるが半導 体デバイスに代表されるような微小領域の計測には高い空間分解能が必 要とされる。局所領域の高精度な歪み計測技術として、高い空間分解能 を有するTEMを用いた新たな歪み計測技術を紹介する。



技術本部 エレクトロニクス事業部 物理解析センター ナノ組織解析室 諸永 拓



技術本部 エレクトロニクス事業部 物理解析センター ナノ組織解析室 **矢吹 和久**

<mark>C−1</mark> 歪み解析

材料に応力を負荷すると歪みが生じ、いずれ破壊に 至る。建物、橋梁、車など高い安全性が求められる構 造体では、破壊の原因となる歪みがどのように分布し、 どの程度集中すると破壊するかを正確に評価する技 術が必要である。構造物ではコンピューターの性能向 上にともない、異種材料や多様な形態の複雑な構造 物であっても、どのような歪みが発生、分布し、どの箇 所が破壊しやすいかなどがシミュレーションから予測さ れるようになってきた*¹⁾。

一方、構造体にもちいられる材料に対しては様々な 計測法によって実験的に歪み評価が行われている。計 測法には、X線回折法(XRD)、顕微レーザーラマン分 光法、透過電子顕微鏡法(TEM)、画像相関法などが 挙げられ、それぞれの特徴に応じて使い分けられてい る(第1表)。顕微レーザーラマン分光法は散乱現象を 利用した評価法で、応力から間接的に歪み分布を評 価する手法である。マッピングができるといった点で非 常に優れており、第1図にGaNエピタキシャル膜をダイ シングした試料の応力マッピング結果を示す。ダイシン グ面近傍に色の変化が見られ、周囲より強い引張応 力が働いていることがわかる。これはGaNの内部応力 が緩和され、周囲より格子定数が大きくなっていること を示している。これらの計測技術を適切に選択するこ とによりマルチスケールで材料の歪みを評価すること ができる。しかしながら、材料開発においてナノスケー ルの組織制御が進められていくなかで、上記手法では 計測不可能な材料が開発されてきている。これらの材 料は非常に高い力学もしくは機能特性を示すが、歪み 評価ができないため、その特性発現メカニズムの解明 やさらなる特性向上のための指針を得ることが難しく なってきているのが現状である。その実例として半導 体デバイスの例を挙げる。歪みシリコンはSiにGeをドー

プさせることで格子を歪ませ、電子の移動度を向上さ せ、動作速度の高速化、消費電力の低減を実現して おり、積極的に歪みを利用している*2)。近年、半導体 デバイスの微細化が著しく進んだことにより、これまで の計測法による評価が困難となってきた。それにともな い、極微小領域に存在する歪みを測定できる『高空間 分解能かつ高精度な評価技術』のニーズが急激に高 まっている。高い空間分解能を有し、ナノオーダーとい う極微小領域の測定が行える点でTEMを用いた歪 み評価は非常に期待されている。しかしながら、TEM による歪み評価技術は種々あるものの、計測精度や結 晶方位による制約など解決すべき問題が存在し、適用 できうる材料は限られている。そこで、従来の歪み評価 法を補完し様々な材料に対応できる新たな歪み評価 法として、高分解能像による原子直接計測法および高 次ラウエ帯(HOLZ)スポット法を紹介する。

第1表 様々な歪み計測法とその特徴

	X線回折法 (XRD)	顕微レーザーラマン 分光法	透過電子顕微鏡法 (TEM)	画像相関法				
測定エリア	0.1mm ~mm	μm ~サブmm	nm ∼µm	5mm ∼m				
特徴	 ・実用性高い ・複雑な構造も可 ・適合性高い 	・応力マッピング可 ・最表面の測定可	・極微小領域測定可 ・組織観察、組成なども 同一視野で測定可	 ・広範囲 ・加熱、引張り、充放 電測定可 ・3Dマッピング可 				
第1図 顕微レーザーラマン分光法による応力マッピング結果								
• GaN Al₂O₃								

引張広力

2)新たな評価法の原理と特徴

2-1 高分解能像による原子 直接計測法(Cs-STEM法)

TEMを用いて高分解能像観察を行い、得られた 高分解能像から格子面間隔を直接計測する手法は 従来から行われてきた。第2図左側に従来行われて いた明視野(BF)-TEM像を示す。サンプルは単結 晶Si<110>であり、像で確認される格子面間隔を計 測する。しかしながら、TEMの高分解能像は透過波 とわずかに位相の異なる回折波による干渉像であり、

強い引張応力場

参考文献 *1) 廣岡栄子:こべるにくす,



*3) 進藤大輔ほか: 材料評価 のための高分解能電子顕 微鏡法, (1996), p.38,共

立出版 *4) 山元清史:こべるにくす, Vol.21(2013).No.40

*5) 西澤普賢:こべるにくす,

Vol. 17 (2008) ,No.33 *6) Koh Saitoh et al. : Microscopy, Vol.62

(2013) Issue5, p.533

第2図 Si<110>の高分解能観察結果



フォーカスによって原子位置と原子の存在しない位置 のコントラストが反転するなどの現象が起き*3、観察さ れた格子点位置と正確な原子位置を対応させること が難しい。また、歪みコントラストが強く現れるという特 徴のため、着目すべき歪み領域が暗領域となり、明瞭 な高分解能像が得られにくいという問題がある。以上 の理由から、従来の計測法では精度良く格子面間隔 および歪みを評価することは不可能であった。

一方、磁場レンズに発生する球面収差を補正する 装置が近年開発され、照射系レンズに補正器を装備 した走査透過型電子顕微鏡法(Cs-STEM)は、電子 プローブを0.1 nm以下に収束させることができ、BF-TEM像以上の高い空間分解能を実現している*4)。第 2図右側に単結晶Si (110)を同倍率で観察したBF/ Cs-STEM像を示す。BF/Cs-STEM像では原子位置 が暗点となる。図中では、二つ隣接したダンベル構造 が明瞭に観察されており、BF-TEM像よりも原子位置 を詳細に評価できる。さらに、Cs-STEM像は非干渉像 であり、BF-TEM像のようなフォーカスの変化にともな うコントラストの反転も起きず、コントラストと原子位置の 対応が容易である。歪みを有する領域に現れる歪みコ ントラストも弱められるため、たとえば異種材料界面、転 位や析出物など強い歪みを有する領域でも高分解能 像が得られやすい。この像から任意の箇所の輝度をプ ロファイルとして抽出し、面間隔の測定を行う。同一視 野内に参照領域を含むことで参照領域に対する測定 領域の格子面間隔の変化を歪みとして算出できるた め、直感的かつ簡易的な計測法といえる。

2-2 HOLZスポット法

第3図にHOLZスポット法で用いる電子回折図形を 示す。 HOLZスポット法では赤色の円に挟まれた高



次の回折スポットを用いることが特徴である。また収束 電子回折法(CBED法)*5)と比較して、結晶方位の制 約を受けにくいため、たとえばSi半導体の不純物元素 ドープ領域を測定することが可能である。

この手法により計測精度が向上する原理を簡単に 説明する。回折現象は以下のブラッグ条件に従う。

$$2 \operatorname{dsin} \theta = \lambda$$
 (1)
ここに、d:格子面間隔

(1)式を微分すると(2)式となり、回折角が大きいほど、格子面間隔変化に敏感であることを示している。

$$\Delta d/d = -\cot\theta \Delta \theta \tag{2}$$

高精度に歪みを計測する場合、高角すなわち高次 (HOLZ)スポットを用いるのが望ましいが、第4図に 示すように、エヴァルト球上のスポットを平面に投影す るため、HOLZスポット領域では回折スポットの位置が 本来あるべき位置からずれて投影される。また電子線 および撮影に用いるCCDカメラのゆがみも含まれるた



め、これまでは歪みに鈍感な低次の回折スポット(第3 図中緑色のZOLZ円内)でしか計測ができなかった。

歪みに敏感な高次の回折スポットで計測を行うため には、格子定数が既知の試料を用い外因的なゆがみ を補正する必要がある^{*6)}。単結晶Si 〈001〉を測定し、 補正前後で比較した結果を第5図に示す。図中、青色 の丸が補正前シミュレーションによる回折スポット位置 である。回折スポットとシミュレーションの位置がずれて



いることが明らかにわかる。これが先述した外因的な ゆがみである。ゆがみには楕円型、糸巻型などがあり、 これらのゆがみを実際の回折スポットとシミュレーション の位置合わせを行うことにより補正していく。緑色の丸 は補正にもちいたスポットを示す。様々なゆがみを一つ ひとつ補正していくことにより、ほかの青色の丸のシミュ レーションも実際の回折スポットと完全に一致する。こ の補正によって今まで測定に用いることができなかっ たHOLZスポットからの高精度な歪み計測が可能とな る。

C-3 計測例

Si基板に5at%刻みで20at%までGeをドープした SiGe層(第6図)の歪み計測結果を第7図に示す。 SiGe層はSi基板からの拘束を受けるため、基板垂直 方向をc軸[001]の正方晶とみなし、c軸方向の歪み 計測を行った。また比較として、計測精度の高いXRD の結果も併せて示す。Cs-STEM法およびHOLZ法と もにGeドープ量が15at%まで歪み量が直線的に増加 し、XRDと良い一致を示している。これはXRDと同程 度の高い精度で歪み評価が可能であることを意味し、 ナノオーダーでの高空間分解能かつ高精度な歪み評 価が実現できた。しかしながら、Geドープ量が20at% に達するとXRDの歪み量に対してCs-STEM法では



+0.77%、HOLZ法では+0.22%の差がある。この 結果は界面近傍の局所領域の歪みを捉えたTEMな らではの計測結果であり、Geドープ量が高くなるにつ れ、Si基板との格子の連続性を保つためのSi基板か らの拘束力が大きくなり、その結果としてSi基板近傍の SiGe層の格子定数がa軸方向よりもc軸方向に大きく変 化している可能性が示唆される。今後、厚さ方向の歪 み分布を詳細に調査する必要があるが、この差の大き な要因はXRD法がドープ層の平均情報を取得してい るのに対し、TEMはSi-Ge/Si界面近傍の情報のみ取 得しているという測定領域の違いであると考えられる。



まとめとしてTEMでの歪み計測技術の特徴を第2 表に示す。Cs-STEM法は参照領域による影響を受けるものの、HOLZスポットが観察しにくい試料端部などの特定箇所の分析への適用が可能である。一方、HOLZ法は高分解能、高精度で歪み計測が行える技術であり、粒界、析出物、異種材料界面近傍や膜中の 歪み分布を詳細に調査することができる。たとえば、第 8図に示すようなLEDの発光層(InGaN)近傍のGaN層



の歪みは発光効率に影響を及ぼす大きな要因の一つ である。この歪みを計測することによってLEDの特性の 評価へもつながる。

第2表 TEMによる歪み計測法の測定エリアと精度

		HOLZ法	Cs-STEM法	CBED (収束電子回折法)	NBD (ナノ電子回折法)	SAD (制限視野電子回折法)
ì	測定エリア	ø数nm ~30nm	□数nm ~100nm	φ数nm	φ数nm	φ150nm ~数μm
	計測精度	0.02% (絶対値)	0.1~数% (相対値)	0.02% (絶対値)	0.1% (絶対値)	0.05% (絶対値)

TEMによる高精度歪み計測法としてCs-STEM法に よる原子直接観察法およびHOLZスポット法を紹介し た。両計測法は従来法よりも高精度な歪み計測法であ る。空間分解能や計測精度には、まだ検討の余地が あるが、これまでTEMでは計測困難であった多層膜や 高歪み材の局所領域の計測が可能となった。また歪み だけでなく同一箇所の組織観察、構造解析、EDXによ る組成分析、EELSによる状態分析等と併せることで複 合的な材料評価へとつながると期待し、今後も本計測 法のさらなる高度化を進めていきたい。