

# 高分解能分析電子顕微鏡 (TITAN80-300) を用いた材料評価

筑波事業所 真家 信・吉村 巧己

## 1 はじめに

半導体, FPD 等, 今後の更なる微細化が進められるデバイス評価には, プローブを微小に絞ることが可能な電子線を用いた電子顕微鏡評価が有効である。今回当社で導入した電子顕微鏡 (図 1 TITAN80-300) は, ショットキー型電子銃, 走査透過電子顕微鏡 (STEM), エネルギー分散型 X 線分光 (EDX), 電子エネルギー損失分光 (EELS), 照射系球面収差補正装置 (Cs コレクター) 等を搭載し, 観察のみならず分析においても高いパフォーマンスを発揮する。

## 2 照射系球面収差補正装置 (Cs コレクター) について

図 2 に示すとおり, 光学レンズで



図1 TITAN80-300 [FEI]

は球面収差を凹レンズにより補正するが, 電子レンズでは今までこれに相当するものが製品化されていなかった。近年, 球面収差補正装置 (Cs コレクター) と呼ばれる凹レンズに相当する電子レンズを搭載した電子顕微鏡が市販されるようになった<sup>1)</sup>。

## 3 走査透過電子顕微鏡 (STEM) による観察

図 3 (a) に各種 STEM の原理図を示す。試料上を細く絞った電子線で走査し, 散乱もしくは透過した電子を各種検出器で検出する<sup>2)</sup>。TITAN80-300 は, 照射系に Cs コ

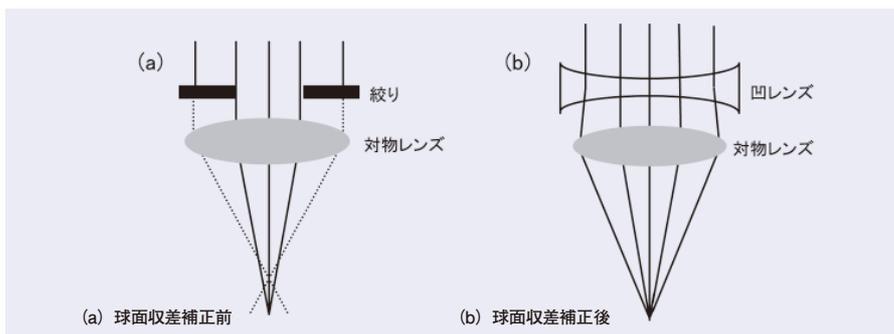


図2 対物レンズの球面収差について

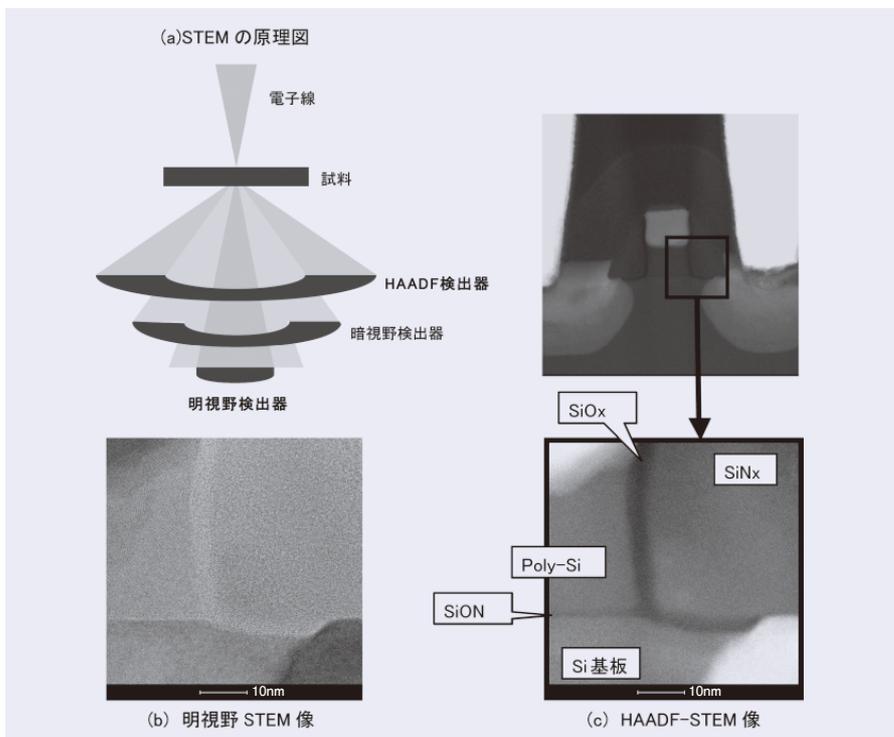


図3 STEMの原理図

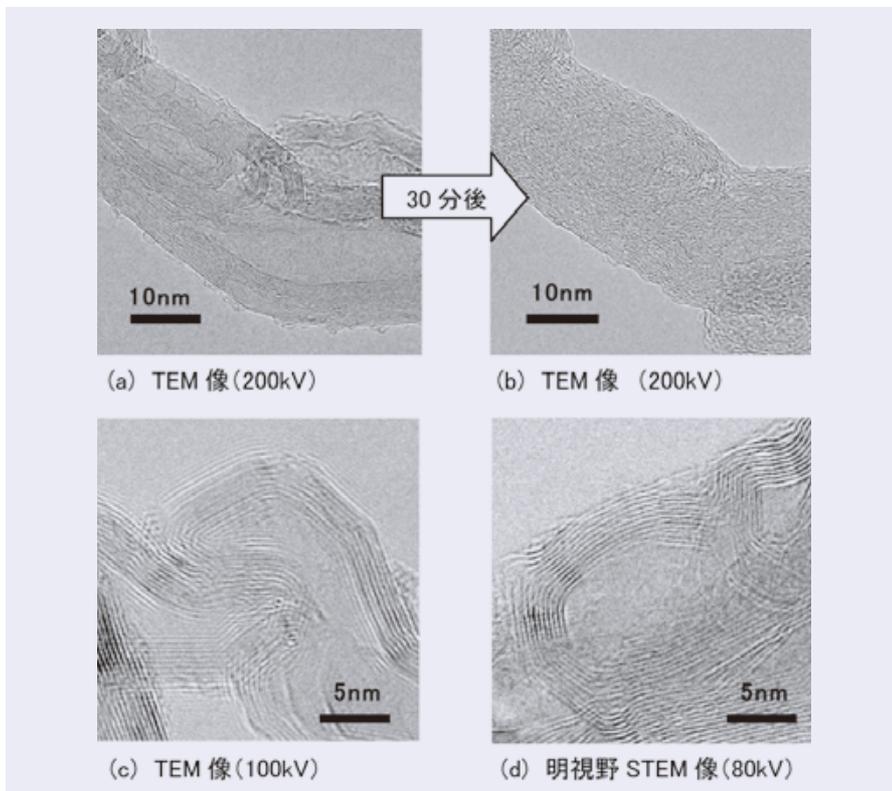


図4 CNT観察結果

レクターを搭載していることにより、0.1nm以下の極微小なプローブを生成出来るため、従来機よりも高分解能でのSTEM観察および微小領域分析を行うことが可能となった。以下に透過電子で結像する明視野STEMおよび高角度に散乱した電子で結像するHAADF-STEMの観察事例を紹介する。

### 3.1 HAADF-STEMの有効性

明視野STEMは相反定理により明視野TEM像と同様のコントラストが得られる<sup>3)</sup>。一方、HAADF-STEMは原子番号の2乗に比例したコントラストが得られる<sup>4)</sup>。CPUトランジスタ部の観察用試料をFIBで作製し、明視野STEMおよびHAADF-STEM観察を行った。

従来のTEM観察および図3(b)

に示す明視野STEM像に比較して、図3(c)に示すHAADF-STEM像ではSiO<sub>x</sub>膜およびSiON膜がより明瞭に確認出来ており、正確な膜厚の評価が可能となった。また、この箇所以外にも、Si基板やバリアメタルへの金属の拡散等がより鮮明に確認出来るため、HAADF-STEMと明視野STEMの同時取り込みによる総合解析は今後有効になると考えられる。

### 3.2 低加速電圧観察の有効性

図4(a), (b)に比較して示すように、CNTは電子線のダメージを受け易いため観察中にアモルファス化し、本来の構造を確認出来ない場合がある。そのため、低加速観察が一般的になりつつある。従来のTEMで加速電圧を低く設定した場合、球面収差の影響が像に影響し、ウォール数の判断が困難であった(図4(c))。Csコレクター搭載明視野STEMの低加速観察を行ったところ、ウォール数を正確に確認することが出来た(図4(d))。この手法は、CNT以外にもフラーレン、レジスト等の有機材料をはじめ、ゼオライト、High-k、Low-k膜等、電子線ダメージの影響を受け易い試料にも応用可能である。

### 3.3 高分解能HAADF-STEM観察の有効性

2種類の金属界面のTEM観察およびHAADF観察を晶帯軸方向から実施した(図5)。高分解能TEM像(図5(a))は干渉像であるため、界面において複雑な干渉が発生し、正確に界面を判断することが困難であった。HAADF-STEM像(図5(b))

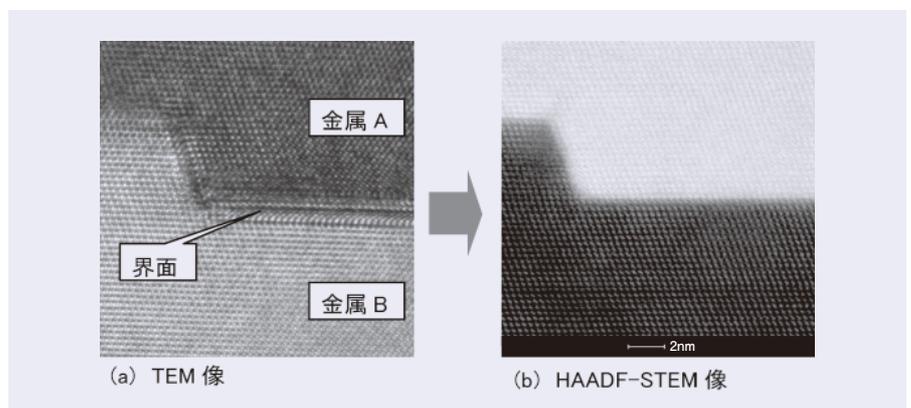


図5 金属界面

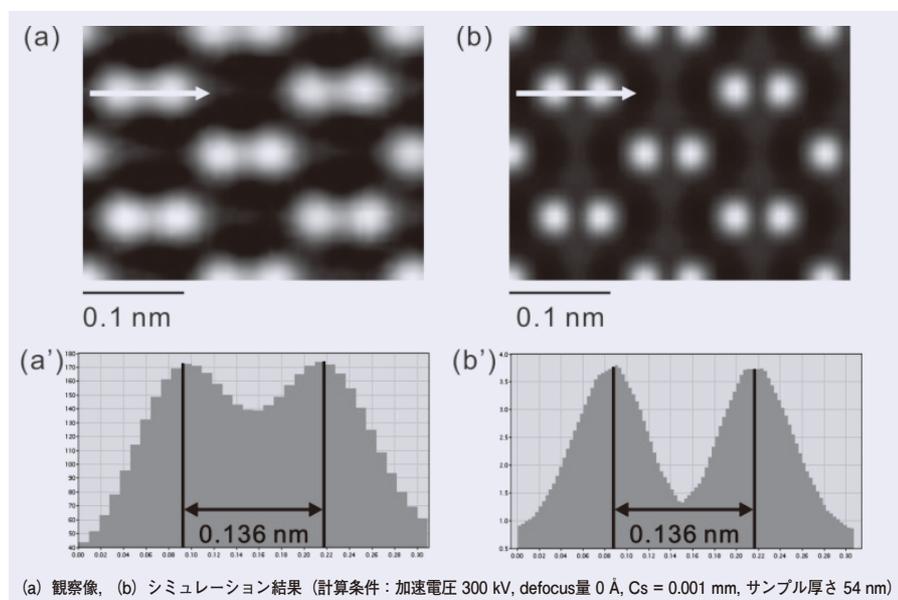


図6 Si 原子コラムのHAADF-STEM 像および矢印方向の強度プロファイル

は非干渉像であるため<sup>5)</sup> 界面を明確に判断することが出来、原子レベルで界面凹凸評価を行うことが可能であった。HAADF-STEMは、これまで正しいTEM像の解釈が困難であった結晶性材料に有効であることが考えられる。

次にCsコレクター搭載HAADF-STEMの分解能を確認するため、Si単結晶の観察を実施した(図6(a))。白く見える粒子がSiの原子コラムである。HAADF-STEM像の矢印方向について取得した強度プロファイル(図6(a'))により2つの原子コラムが分離していることが確認できる。Si単結晶に対して<110>方向から電子線を入射するとこのような2つの原子コラムが並んだダンベル構造が得られ、この像はHAADF-STEM装置の分解能を評価するための一般的な指標となっている。Siダンベル構造の原子コラム中心間距離は0.136 nmであることから、Csコレクター搭載HAADF-STEMは原子

分解能を有していることが示された。

また、高分解能TEM像やSTEM像の妥当性を検証するため、シミュレーションを用いた顕微鏡像の比較検討がこれまで行われてきた。今回は、上記Si原子コラム観察によって得られたHAADF-STEM像とシミュレーション結果について比較検討した。シミュレーションの手法は複数あるが、現在、我々はマルチスライス法<sup>6)</sup>を採用している。図6(b)に図6(a)のHAADF-STEM観察条件に近いパラメータで計算したシミュレーション結果を示す。その結果、図のようにシミュレーションでも実験と同様にSiの原子コラムが分離したダンベル構造が得られた。また、原子コラムの中心間距離も一致しており(図6(b'))、今回のSi原子コラム像のHAADF-STEM観察結果は妥当であることが示された。

Csコレクター搭載HAADF-STEMにより、原子像の取得および解釈が非常に容易になるため、より

複雑な構造を持つ結晶に対してもシミュレーションとの比較を行った応用が可能である。

## 4 電子エネルギー損失分光(EELS)分析

電子エネルギー損失分光(EELS)は試料からの非弾性散乱電子を分光し、定性定量分析を行う手法である<sup>7)</sup>。検出効率と軽元素の感度ではEDXより有利であるため、C,N,O等の分布評価に有効である。Csコレクターにより、従来不可能であった微小領域のEELS点分析および線分析が可能となった。下記にエネルギーフィルター像および線分析について紹介する。

### 4.1 エネルギーフィルター

エネルギーフィルター像は、図7に示すように、試料からの非弾性散乱電子を電子分光器で分光し、特定エネルギーの電子をスリットで選択して結像する。そのため、EDXマッピングよりも検出効率が良く、短時間でマッピング像を取得することが出来る。

半導体デバイスにおける各層中の軽元素分布は性能に大きく影響を与えるため、評価のニーズは益々増えつつある。

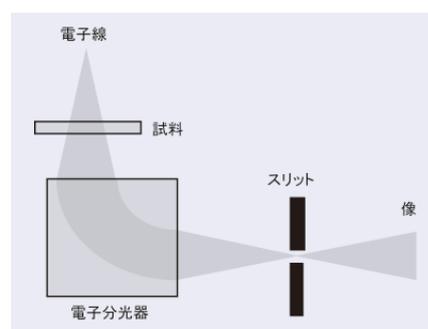


図7 エネルギーフィルターのしくみ

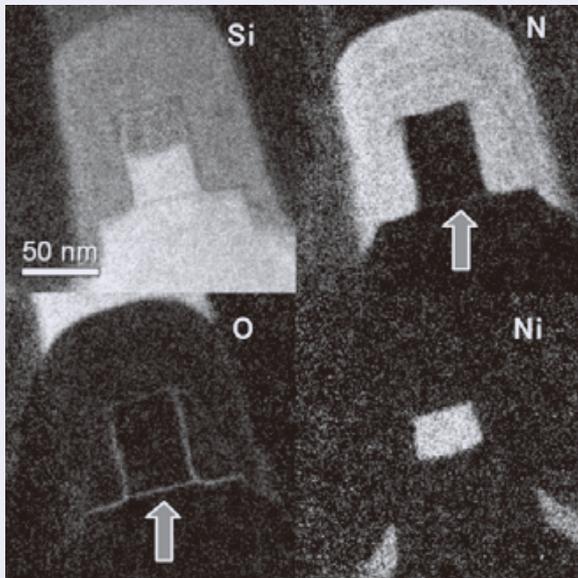


図8 CPUトランジスタ部のエネルギーフィルター像

図8にN,O,Si,NiについてCPUトランジスタのエネルギーフィルター像を取得した。N,O,Si,Niの分布状態を一目で確認することが可能であり、特に、矢印で示した1nm程度のゲート酸化膜において、Oの分布が明瞭に確認されている。また、この箇所において、僅かではあるがNの分布が確認されている。このことから、エネルギーフィルター像は高感度でnmオーダーの空間分解能が得られていることが分かる。このように短時間で高い空間分解能のマッピングが得られるため、半導体のみならず電子線に弱い有機材料への応用も可能と思われる。

#### 4.2 Cs コレクター搭載STEMによるEELS線分析

トンネル酸化膜中におけるNの分布状態を確認するため、EELS線分析を行った。

図9(a)にトンネル酸化膜のTEM像を示す。この薄膜中のN分布状態

は、ベアウエ八の場合、SIMSおよびXPSでの分析実績があるが、微小パターンでの評価は不可能であった。細く絞った電子線を用いEELSの線分析で実施したところ、Si基板との界面近くにNが高濃度で分布していることが分かった(図9(b))。この手法は、各種薄膜、結晶粒子界面等に応用可能であり、特に性能を左右するゲート酸化膜中の軽元素分布状態解析には非常に有効である。

#### 5 おわりに

様々な材料分野で、高機能を発現させるためにナノ領域を制御した製品開発の取り組みが行われている。このため、ナノ領域の評価ニーズは益々高まっていくと考えられる。Csコレクター搭載電子顕微鏡は、従来機種では不可能であったナノ領域の評価が可能であるため、このような分野の評価には大いに能力を発揮できると考えられる。

今回は透過型(透過走査型)電子

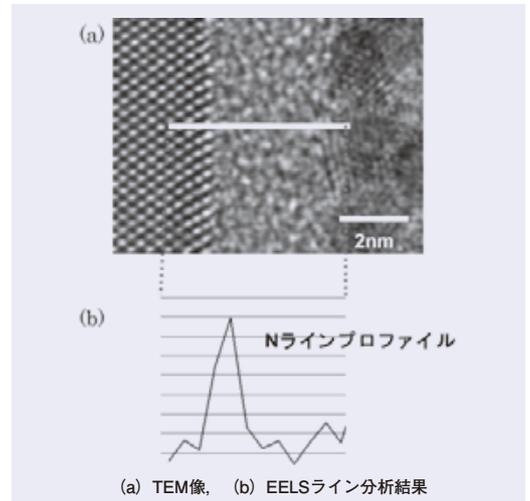


図9 トンネル酸化膜のEELSライン分析結果

顕微鏡を紹介したが、当社は本装置以外にもSEM,SPMさらにレーザー顕微鏡やX線顕微鏡といった様々な顕微鏡を用いた多角的な評価をおこなっている。今後もこれらの手法を活用して、お客様の製品開発に貢献して行きたいと考える。

#### 文献

- 1) 沢田英敬他 セラミックス **40** (2005) No.11
- 2) 例えば、田中信夫「電子ナノイメージング」(内田老鶴圃, 2009)
- 3) J.M.Cowley, Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 58
- 4) 齋藤晃: 日本結晶学会誌 **49** (2005) 9-14
- 5) 阿部英司: 日本結晶学会誌 **47** (2005) 26-31
- 6) 田中信夫「電子ナノイメージング」(内田老鶴圃, 2009) 158-165
- 7) 進藤大輔, 及川哲夫, 「材料評価のための分析電子顕微鏡法」(共立出版, 1999)



真家 信  
(まいえ まこと)  
筑波事業所



吉村 巧己  
(よしむら たくみ)  
筑波事業所