

TEM-EELS による高分解能元素分布観察

株式会社 日立製作所 日立研究所

鍛示 和利*・寺田 尚平

株式会社 日立製作所 半導体グループ

矢野 史子・朝山 匡一郎

株式会社 日立ハイテクノロジーズ

砂子沢 成人

High Resolution Elemental Mapping by a Transmission Electron Microscope-Electron Energy Loss Spectroscopy

Kazutoshi Kaji*, Shohei Terada

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.

Fumiko Yano, Kyoichiro Asayama

Semiconductor & Integrated Circuits, Hitachi Ltd.

Shigeto Isakozawa

Hitachi High-Technologies Corporation

1. はじめに

現在、ナノテクノロジーを駆使して様々な製品開発が行われている。例えば、半導体素子の微細化や磁気記録装置の高記録密度化に伴い、膜厚が数ナノメートルからサブナノメートルのゲート絶縁膜や磁性膜等が開発されている。半導体素子等の製造プロセスの開発において、素子特性を支配する要因を特定し改善するためには、材料の構造や物性を分析し評価解析することは重要である。分析評価手段の中でも、微細

化する素子をナノメートルレベルの空間分解能で観察し分析できる電子顕微鏡の役割は大きい。最近筆者らは、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) や走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) に、電子線エネルギー損失分光器 (Electron Energy Loss Spectrometer: EELS) の分析機能を付加した分析電子顕微鏡を用いて、元素の2次元分布状態や元素の結合状態を高精度に計測する手法や装置を開発した。本稿では、高分解能元素分布像観察の概要とその応用例を紹介する。

*〒319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1

〒日立製作所 日立研究所

電子材料研究部機能性ガラス・分析ユニット

TEL 0294-52-5111 (内線 3391)

FAX 0294-52-7622

E-mail: kkaji@hrl.hitachi.co.jp

2. 元素分布観察

2.1 電子線エネルギー損失分光法による元素分布観察の概要

EELS については専門書^{1),2)}に詳細に記載されているため、本稿では元素分布観察の概要を述べる。電子顕微鏡内で試料に電子線を照射すると、電子は試料を構成する原子により弾性および非弾性散乱されて試料を透過する。EELS は、非弾性散乱過程を反映した電子のエネルギーを分析する分析法で、電子顕微鏡に取りつけたエネルギーフィルターを用いて EELS スペクトル (図 1 にその概略を示す) やエネルギーフィルター像 (例えば、観察元素の内殻電子励起スペクトルを含むエネルギー範囲 (図 1 の I_1) の電子のみで結像するため、エネルギーフィルター像と言う) を観測する。EELS スペクトルからは、内殻電子励起スペクトルのエネルギー損失値 (eV) より元素の同定が、積分強度から元素の定量が可能である。また、複数枚のエネルギーフィルター像 (例えば、図 1 の I_1, I_2, I_3 の各エネルギー範囲の電子で結像した像) を画像演算することで、内殻電子が励起した元素の分布像を取得できる。

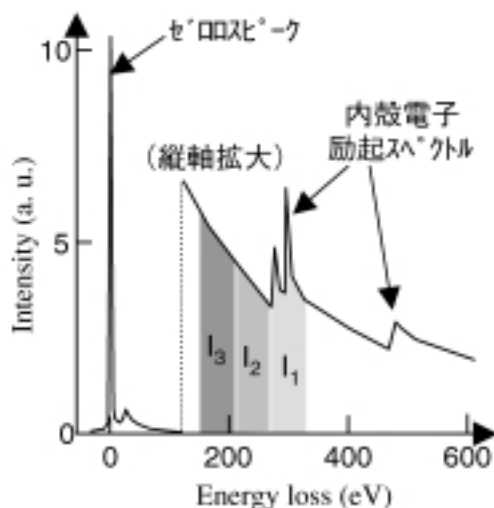


図 1 電子線エネルギー損失スペクトルの概略図

2.2 高分解能元素分布観察法

従来、エネルギーフィルターを備えた TEM (EF-TEM) を使って元素分布を観察する場合、まず図 1 に示す I_1, I_2, I_3 の各エネルギー範囲の電子で結像したエネルギーフィルター像を数 10 秒/枚で逐次 3 枚観察する。次に、観察時の試料ドリフト (0.01~0.05 nm/s) による画像間の位置ずれを補正する。補正した 3 枚のエネルギーフィルター像で画像演算し元素分布像を得る。しかし、1 枚のエネルギーフィルター像を観察中に発生した試料ドリフトは、元素分布像の空間分解能を劣化させる。そこで筆者らは、高い空間分解能を維持しながら、高 S/N (signal/noise) 比の元素分布像を得るシステムを開発した^{3)~5)}。

本システムでは、まず 1 つのエネルギー範囲のエネルギーフィルター像を短時間で複数枚連続して取得し、複数枚のエネルギーフィルター像間の試料ドリフトを補正した後積算し、従来の 1 枚のエネルギーフィルター像を得る。同様に、他のエネルギー範囲のエネルギーフィルター像を 2 枚取得する。そして従来法に従い画像演算を行い、元素分布像を得る。本手法を半導体配線構造の元素分布観察に応用した例を図 2 に示す。観察には配線が高抵抗となった素子を用い、図 2(a) に示す TEM 像のように、銅コンタクト部分を観察した。1 枚のエネルギーフィルター像を 20 秒で取得し、それより取得した銅の分布像は、図 2(b) に示すようにコントラストが悪い。一方、2000 秒で取得した像のコントラストは良いが、試料ドリフトのため、銅/酸化シリコンの界面が TEM 像に比べ不鮮明になった (図 2(c))。しかし、本手法を用いて、20 秒/枚でエネルギーフィルター像を連続 100 枚取得し積算した場合には、図 2(d) に示すように、像コントラストは (c) と同程度に良く、界面も鮮明である。さらに予期せぬ銅のマイグレーション (図 2(d) に矢印で示す) を明瞭に観察することができ、これが高抵抗の原因と結論できた⁵⁾。

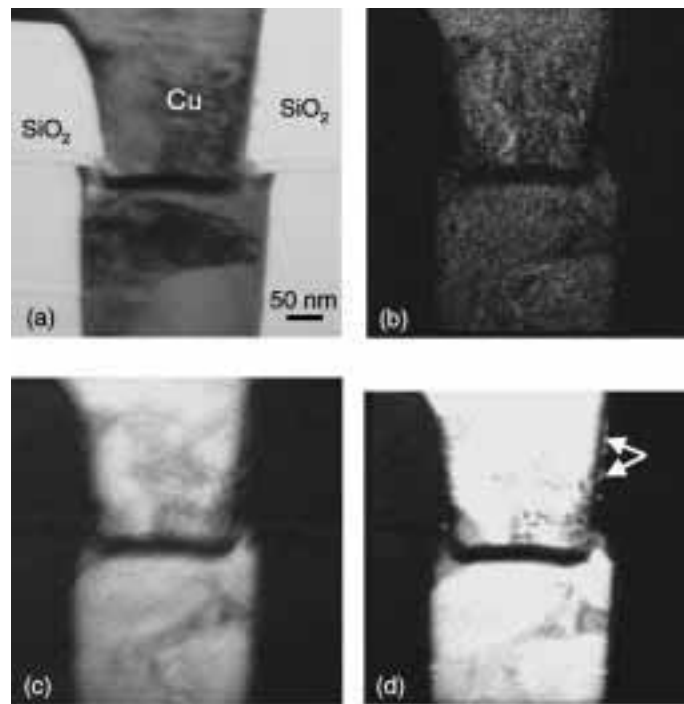


図2 半導体素子の銅配線付近のTEM像(a)と、銅の元素分布像(b)–(d)。1枚のエネルギーフィルター像の観察時間が(b)は20秒、(c)は2000秒、(d)は20秒で100枚連続観察後、試料ドリフトを補正し積算して1枚のエネルギーフィルター像を得た。

2.3 リアルタイム元素分布観察

次に、エネルギーフィルターを備えたSTEMを用いた元素分布像観察について述べる。STEMは、電子線を直径1 nm以下のプローブに絞り、試料面上を2次元に走査し、原子により散乱された電子を検出しその信号強度を電子線位置と同期してディスプレイに表示する。従来の装置では、試料の場所毎に透過電子をエネルギーフィルターでエネルギー分析し、EELSスペクトルを試料の位置情報と共に取得する^{6),7)}。スペクトル取得後、目的とする元素の内殻電子励起スペクトルに着目し元素分布像を得る。この方法は測定後EELSスペクトルを詳細に検討できる利点はあるが、測定に長時間を要する。例えば、512 pixel×512 pixelの画像範囲を1024チャンネルの並列型電子線検出器を使って10 ms/画素で測定すると約44分

要する。EF-TEMによるエネルギーフィルター像の観察時間は数10秒/枚であり、この方法が如何に長時間計測であるかがわかる。

最近筆者らが開発した装置では、試料面上を走査する電子線と同期して、リアルタイムで元素分布像を観察できる⁸⁾。本装置では、新たに元素分布観察用に、2チャンネルの（蛍光体/光ファイバー/光電子増倍管）で構成される電子線検出器を開発した。さらに、電子線検出器からの信号を電子線の試料位置と同期して演算し、その結果を逐次表示することでリアルタイム観察を可能とした。観察時間は最短で0.5秒/像、高S/N比の像を得る場合は40~80秒/像で観察する。本装置は次の利点がある。

- (1) EF-TEMと比べると、複数枚のエネルギーフィルター像の信号を同時に計測するために、観察中に生じた試料ドリフトの補

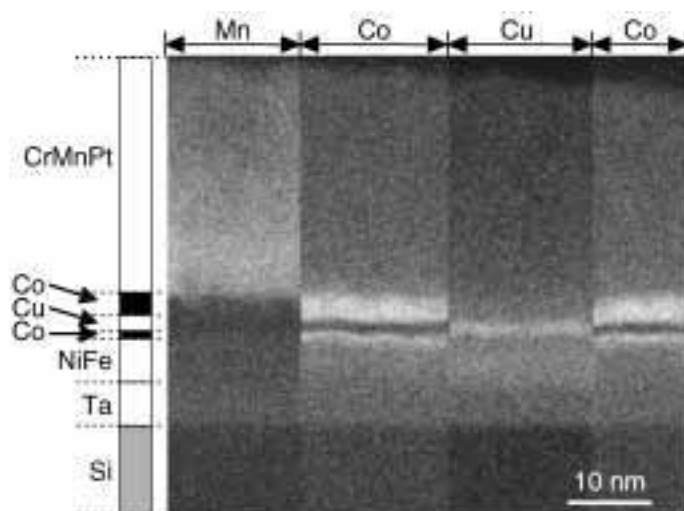


図3 電子線走査中に観察元素を Mn-Co-Cu-Co の順に切替えながら観察した磁性多層薄膜材料（シリコン基板/Ta(5)/NiFe(4)/Co(1)/Cu(2)/Co(3)/CrMnPt, 括弧内の数字は nm 単位の膜厚）の元素分布像

正は不要であり、試料ドリフトによるアーティファクトは発生しない。

- (2) 観察中任意の場所で元素を切替えることができ、その像をもとに元素の位置を高精度に決定できる。

観察の一例として磁性多層薄膜材料の観察結果を図3に示す。観察試料は、シリコン基板/Ta(5)/NiFe(4)/Co(1)/Cu(2)/Co(3)/CrMnPtの多層構造で、括弧内の数字は nm 単位の膜厚である。図3の元素分布像は、電子線走査中に観察元素を Mn-Co-Cu-Co の順に切替えながら観察した像である。電子線は紙面の上下方向に走査しながら、紙面の左から右に移動した。観察時間は 80 秒/像である。元素を切替えた前後の像から、Cu 層が 2 つの Co 層の間に形成されていることがナノメートルの精度で明瞭に観察できる。

- (3) 電子線の試料面上での位置と同期して逐次元素分布像を観察できることより、元素像観察中でも適切な観察倍率に変更したり、観察視野を任意に選択できる。このような操作は、EF-TEM では不可能である。

3. ま と め

これまで述べてきたように、筆者らの開発した 2 種類の元素分布観察システムは、高空間分解能かつ高 S/N 比の元素分布像観察や、ナノメートルレベルの高精度で元素位置の決定を可能とした。本稿では述べなかったが、EELS スペクトルには電子状態に関する有益な情報も含まれており、電子状態を 2 次元で表すケミカルシフトマッピング⁹⁾、更に EELS スペクトルの詳細な解析手法の研究が行われている¹⁰⁾。今後さらに、高い空間分解能を有する電子顕微鏡を用いて、試料の電子状態等の詳細な情報をマッピングする方法や装置の開発が期待される。

参 考 文 献

- 1) R. F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, (1996).
- 2) 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).
- 3) S. Terada, T. Aoyama, F. Yano and Y. Mitsui; *J. Electron Microsc.*, 50, 83-87 (2001).

- 4) S. Terada, T. Aoyama, F. Yano and Y. Mitsui; *J. Electron Microsc.*, **51**, 291-296 (2002).
- 5) 寺田尚平, 矢野史子, 青山隆; 日本電子顕微鏡学会第 58 回学術講演会発表要旨集, p. 169 (2002).
- 6) C. Jeanguillaume and C. Colliex; *Ultramicrosc.*, **28**, 252-257 (1989).
- 7) J. A. Hunt and D. B. Williams; *Ultramicrosc.*, **38**, 47-73 (1991).
- 8) K. Kaji, K. Ueda, T. Aoyama, S. Taya, H. Tanaka and S. Isakozawa; *J. Electron Microsc.*, **50**, 15-21 (2001).
- 9) K. Kimoto, T. Sekiguchi and T. Aoyama; *J. Electron Microsc.*, **46**, 369-374 (1997).
- 10) 例えば解説として, 田中 功, 溝口照康, 吉矢真人, 岩田貴善, 小笠原一禎, 足立裕彦; 電子顕微鏡, **35**, 221-229 (2000).