

(解説)

高分解能結晶方位解析法 (FESEM/EBSP法) による薄膜材料の配向性評価

Orientation Analysis of Thin Films with FESEM/EBSP Technique



与田利花*
Rika Yoda



中上明光^{理博}*
Dr. Akimitsu Nakaue



大西 隆^{工博}**
Dr. Takashi Onishi



橋 武史^(Ph. D.)***
Takeshi Tachibana, Ph. D.

This paper gives an outline of FESEM/EBSP: a novel method for investigating the orientation of polycrystalline materials. Damascene-fabricated Cu interconnections and diamond films heteroepitaxially grown on silicon (001) were successfully examined with the FESEM/EBSP method to demonstrate the usefulness of the technique.

まえがき = 多結晶材料においては、結晶の配向性やその分布状態が材料特性に大きな影響を及ぼすことが多い。これらの評価方法としては、X線回折法や透過電子顕微鏡を用いた電子線回折法が良く知られているが、最近注目されている新しい手法としてEBSP法がある。EBSP法とは、走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の鏡筒内にセットした試料に電子線を照射したときに発生する後方散乱電子回折像 (Electron Backscatter diffraction Pattern : EBSP) から多結晶材料を構成する個々の結晶粒の方位を解析する手法である。本手法は1984年にDingley¹⁾らによって実用化されたものの、自動解析の機能を持つまでには至らなかったことなどから、材料評価への利用はごく一部の研究者に限られていた。しかしながら、その後の自動解析システム²⁾の開発やコンピュータの進歩により、1990年代半ばに市販品として商品化された後は急速にその利用が広まり、今では多結晶材料の組織評価には欠かせない手法のひとつとなっている³⁾⁴⁾。特に国内では、1~2年前から、高分解能を有する電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FESEM) にEBSPシステムを搭載した高分解能結晶方位解析法 (以下、FESEM/EBSP法と記す) が普及し始めたことから、その適用範囲は、構造物材料分野から半導体分野や電子材料分野へと、あるいは金属材料分野から非金属材料分野へと大きく拡大してきている。

本稿では、EBSP法の概要について述べるとともに、FESEM/EBSP法を薄膜材料に適用した例として、Cu配線及びダイヤモンド薄膜の結晶方位解析結果を紹介する。

1. EBSP法の概要

1.1 EBSPの発生原理

EBSPの発生原理⁵⁾を図1に示す。これは、透過型電

子顕微鏡で観察される菊池線の発生原理と同一であり、試料が厚い場合に無視できなくなる非弾性散乱波が特定の格子面に対してブラッグ反射を起こす結果、生じる回折現象である。

入射電子線は点Pで全方位に非弾性散乱を起こすが、それらの中で、PQ及びPRは、それぞれ、(hkl)面と $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 面に対して、QR'方向、R'Q'方向へブラッグ反射される。ここで、PRの散乱角に比べ、PQの散乱角のほうが小さいため、散乱波の強度が大きくなる。その結果QR'の強度は、バックグラウンド(PR)よりも高くなる。一方、R'Q'の強度はバックグラウンド(PQ)よりも低くなる。実際には、これらの現象は3次元的に起こるため、ブラッグ反射された電子線は円錐状に広がっており、その断面がスクリーン上に一對の線として現れる。これが菊池線であり、厳密には曲線であるが、実際には0なので平行な直線とみなすことができる。実際の試料においては、複数の格子面でブラッグ反射が起こる

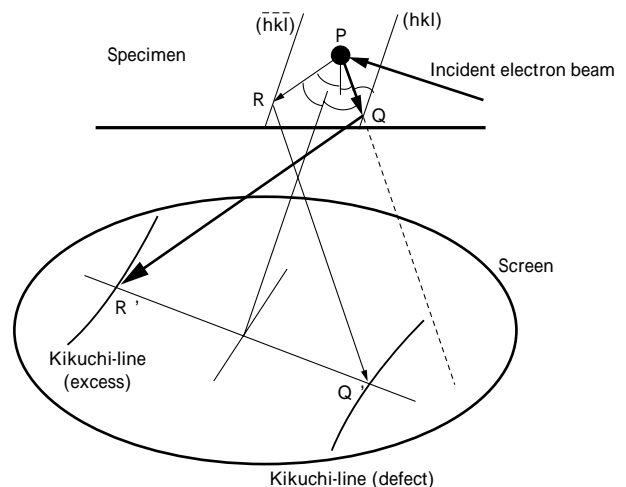


図1 菊池線の発生原理
Fig. 1 Origin of Kikuchi-lines

* 神戸大学工学部 ** 技術開発本部・材料研究所 *** 技術開発本部・電子技術研究所

ことから、観察される EBSP は複数の菊池線から構成されている。

図 2 に、例として Ni 標準試料（バルク材）から得られた EBSP を示す。EBSP が複数の交差する菊池線から形成されていることがわかる。菊池線の幅や強度、菊池線どうしの交差角度やそれらが現出する位置は、結晶系や格子定数などの結晶構造及び結晶方位によって一義的に決まっている。したがって、実際に得られた EBSP の画像的特徴を解析することによって結晶方位を決定することが可能となる。

1.2 EBSP 法の特徴

通常、多結晶材料の結晶方位分布状態を評価するためには、数十～数百個以上の結晶粒の測定、解析が必要とされる。電子線回折法や菊池線解析法のように透過電子顕微鏡を用いる方法では、個々の解析精度が高いという利点があるものの、1 試料あたりの観察視野が小さいことから、多くの結晶粒について測定、解析を行うとなると多大な労力ならびに時間を要する。

これに対して EBSP 法では、測定が全自動化されているので、数百個以上の結晶粒に対して方位解析を数時間

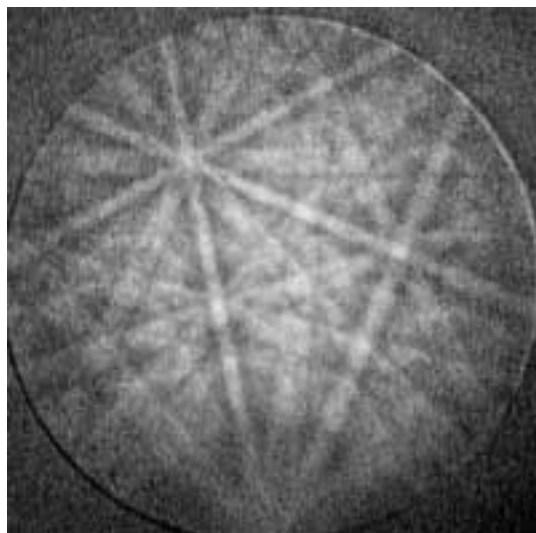


図 2 ニッケルから得られる EBSP の一例
Fig. 2 Example of EBSP from nickel

以内に行うことが可能である。また、結晶粒ごとの測定ではなく、指定した領域を任意の一定間隔で走査して測定するため、測定領域全体を網羅した数万～数十万点以上の測定ポイントに関する情報を得ることができる。

特に、高分解能を有する FESEM を用いた FESEM/EBSP 法では、電子線照射面積が直径約 10nm という微小なサイズであるため、従来の熱電子放出型 SEM では不可能であった 1 μm 以下の微細結晶粒の結晶方位も精度良く測定することが可能である。

ここで、EBSP 法のシステム概略図⁶⁾を図 3 に示す。SEM（あるいは FESEM）の鏡筒内にセットした試料に電子線を照射するとスクリーン上に EBSP が投影される。これを高感度カメラで撮影し、コンピュータに画像として取込む。コンピュータでは画像解析が行われ、既知の結晶系を用いたシミュレーションによるパターンとの比較によって方位が決定される。算出された方位は 3 次元オイラー角として、位置座標 (x, y) などとともに記録される。このプロセスが全測定点に対して自動的に行われるので、測定終了時には、数万～数十万点の結晶方位データが得られる。そして、これらのデータをもとに結晶方位をカラーグラデーションで表示したマップ作成や、任意の方位差を粒界と定義した場合の粒界表示など目的に対応した多種多様な解析ができる。

2. 薄膜材料への FESEM/EBSP 法の適用例

2.1 高圧アニールプロセスを用いて製造した Cu 配線への適用⁷⁾

ULSI デバイスの微細化・高集積化に伴い、従来の Al 系配線に替わり、Cu 配線の適用が検討されている。エレクトロマイグレーション耐性など Cu 配線の信頼性向上のためには、Cu の結晶粒サイズ、結晶配向性などの組織制御が重要である。今回、これらを検査する手法として FESEM/EBSP 法の適用を試みた。

2.1.1 測定方法

測定には、シリコンウェーハ上にスパッタリングで形成した Cu 薄膜（PVD-Cu）及びめっきで形成した Cu 薄膜（ECD-Cu）を用いた。成膜した Cu 薄膜に対しては、

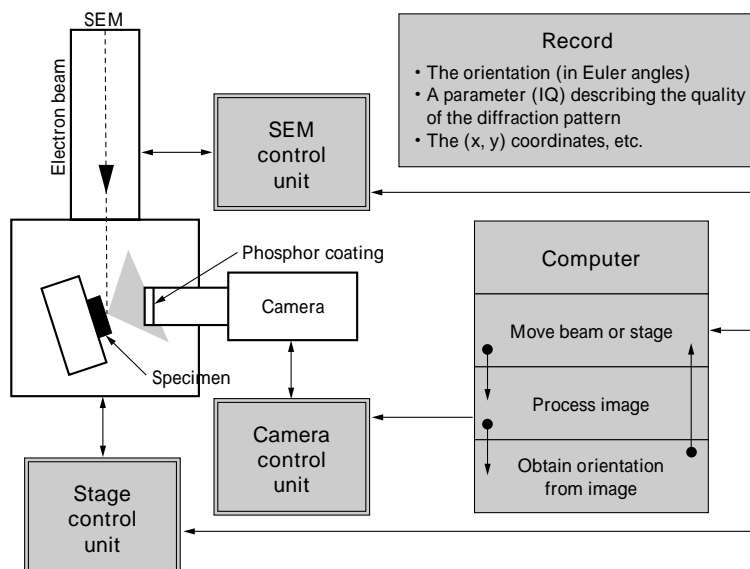


図 3 EBSP システムの概略図
Fig. 3 Schematic diagram of EBSP system

「常圧アニール」及び「高圧アニール」^{8)~10)}の2種類のアニールを行った。アニール条件は、表1に示すとおりである。これらのCu薄膜の結晶方位分布を評価するために、FESEM (Philips (現 FEI) XL30S-FEG) に装着した、TexSEM Laboratories Inc. のOIM (Orientation Imaging MicroscopyTM) システムを用いてEBSP測定を行った。PVD-Cu薄膜に対しては、薄膜表面の14 × 14 μmの領域を0.05 μmステップで測定した。また、ECD-Cu薄膜に対しては、直径0.25 μmのピア(層間接続孔)部の断面を0.02 μmステップで測定した。測定時の加速電圧はいずれも15kVである。EBSP測定に供するピア部断面は、6, 1及び0.25 μmのダイヤモンドペーストを用いた研磨を行ったあとに、コロイダルシリカを用いて軽くエッチングを施し、フラットかつ研磨ひずみのない状態に仕上げた。

2.1.2 測定結果

1) PVD-Cu 薄膜の組織評価

PVD-Cu薄膜の結晶方位を図4に示す。図では(111)、(511)及び(100)から10°以内の方位を持つ結晶粒をそれぞれ青、紫、赤で表示している。ここで(111)と(511)は双晶関係にあり、その境界は3対応粒界に相当する。また、これら3方位の占める面積率を表2に示す。

表1 Cu薄膜のアニール条件

Table 1 Annealing conditions for Cu films

	Normal anneal process		High-pressure anneal process	
	PVD-Cu, ECD-Cu	PVD-Cu	PVD-Cu	ECD-Cu
Deposition	PVD-Cu, ECD-Cu	PVD-Cu	PVD-Cu	ECD-Cu
Temperature	350	400	400	350
Pressure	0.1 MPa	120 MPa	120 MPa	150 MPa
Atmosphere	N ₂ flow	Ar	Ar	Ar

す。いずれの試料においても優先方位は(111)であるが、as-deposited状態のCu薄膜の(111)面積率が約50%であるのに対して、常圧アニールあるいは高圧アニールを施したCu薄膜では、(111)方位を持つ結晶粒の面積率は60%以上であり、アニール処理によって(111)方位の結晶粒が増加することがわかる。この傾向は、図5に示す{111}極点図からもわかる。すなわち、as-deposited状態のCu薄膜と比べると、常圧アニールあるいは高圧アニールを施したCu薄膜において高い(111)ピークが得られている。また図4からは、アニール処理により結晶粒が成長していることもわかるが、高圧アニールの場合にその発生が懸念された異常粒成長は起こらず、正常な粒成長であることが確認できる。

2) ECD-Cu 薄膜ピア部の組織評価

ECD-Cu薄膜の直径0.25 μmピア部に埋込まれたCuのNormal direction (ND)の結晶方位を図6に示す。NDは、測定面であるピア部断面の法線と一致する方向である。

常圧アニール処理を行ったCu薄膜のほとんどのピアでは、Cuの吸い上がり現象が起こり、Cuがピア底部まで完全に埋込まれていないが、ここでは、アニール条件によるマイクロ組織の差異を比較するため、ほぼ完全に埋

表2 PVD-Cu 薄膜表面の特定結晶方位の面積率

Table 2 Area fractions of the three kinds of crystal orientations for the surface plane of PVD-Cu films

	(111)	(511)	(100)
As-deposited	50.7%	10.1%	8.4%
Normally annealed	69.2%	7.7%	6.5%
High-pressure annealed	62.3%	5.9%	8.1%

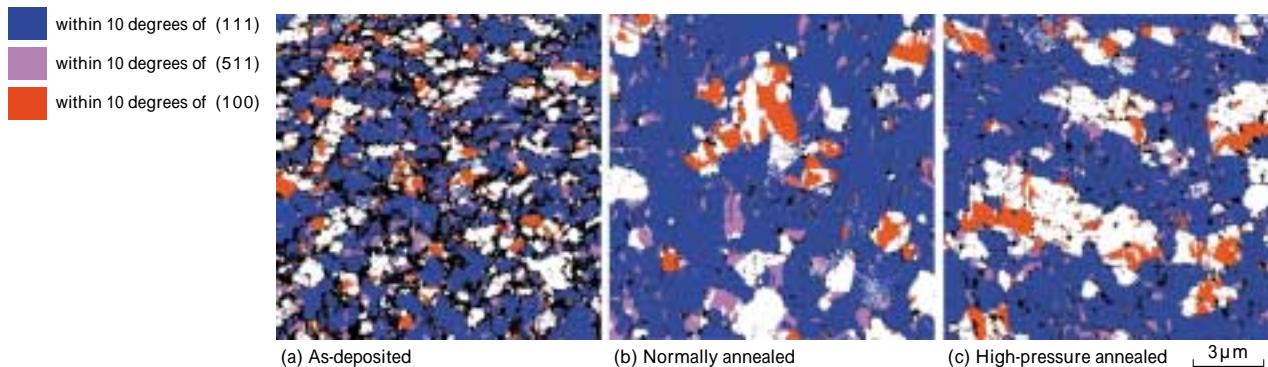


図4 PVD-Cu 薄膜表面の特定結晶方位の分布

Fig. 4 Distribution of the three kinds of crystal orientations for the surface plane of PVD-Cu films

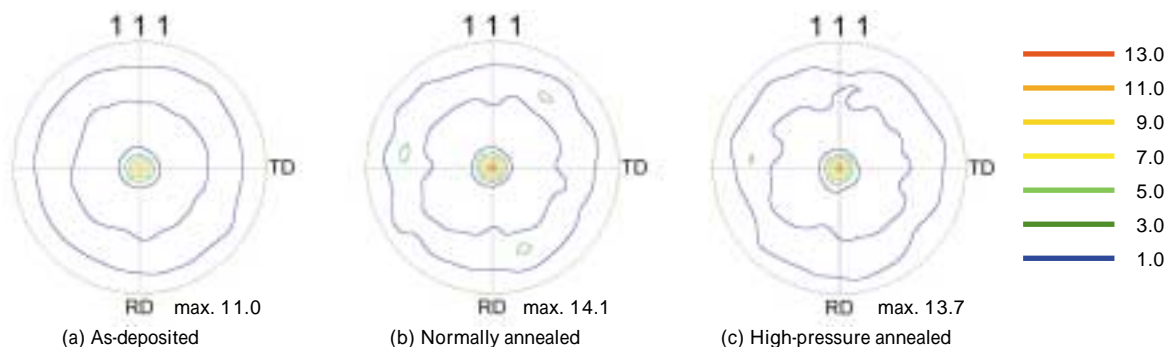


図5 PVD-Cu 薄膜表面の{111}極点図

Fig. 5 {111} pole figures for PVD-Cu films

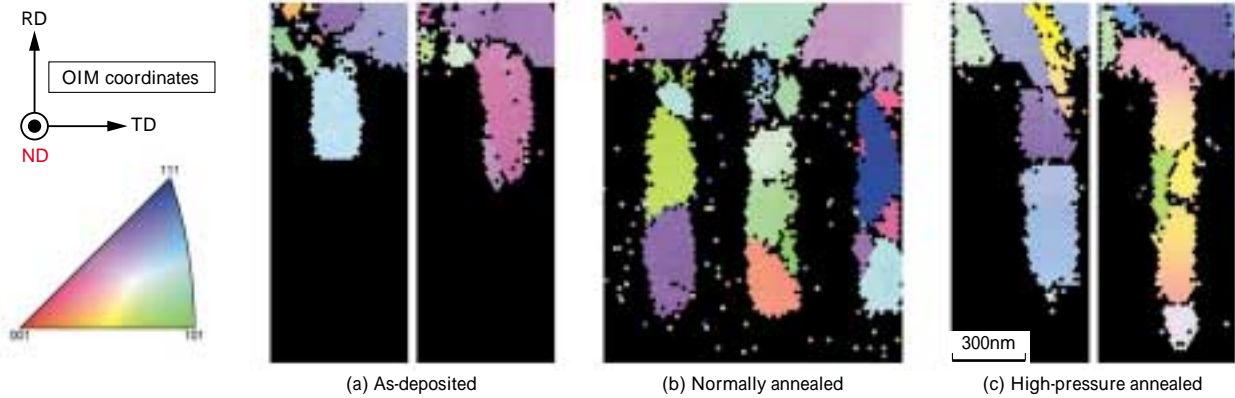


図6 ECD-Cu 薄膜ピア部断面の ND 方向の結晶方位
Fig. 6 Crystal orientations in the ND for the cross section of ECD-Cu films

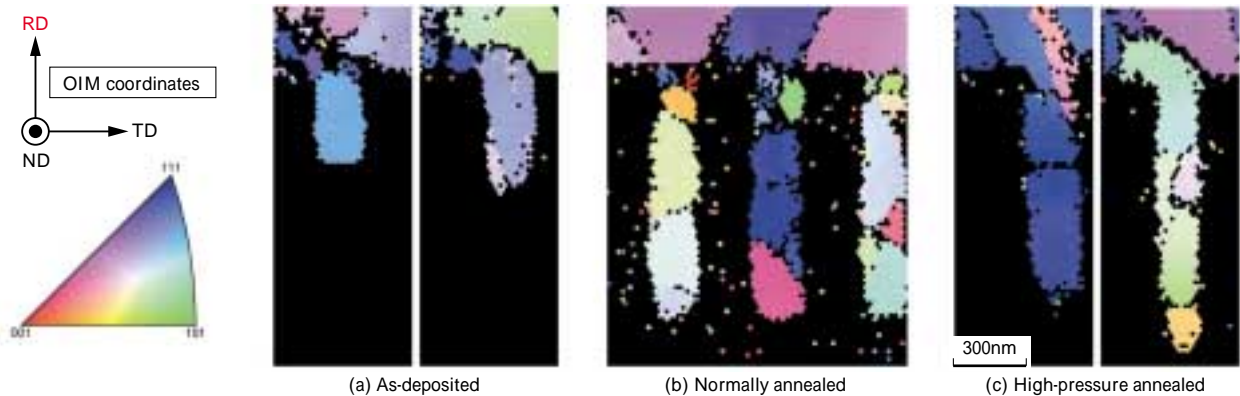


図7 ECD-Cu 薄膜ピア部断面の RD 方向の結晶方位
Fig. 7 Crystal orientations in the RD for the cross section of ECD-Cu films

込まれているピアを選択して測定した。

この図からピア部は複数の結晶粒から構成されていることがわかる。また常圧アニールの場合は、フィールド（配線溝）部とピア部は別の結晶粒で構成されている。すなわちフィールド部とピア部の境界面に結晶粒界が存在するのに対し、高圧アニールの場合は、フィールド部からピア部までひとつの結晶粒で構成され、単結晶化が進んでいることがわかる。

次に、Cu 薄膜表面の法線方向と一致する Reference direction (RD) の結晶方位を図7に示す。高圧アニール後の試料では、左側に示す図のように、内部のすべての結晶粒が(111)方位を有するようなピアの存在が確認された。このような結晶方位の特徴を持ったピアは、他の試料、すなわち as-deposited 状態の Cu 薄膜及び常圧アニール後の Cu 薄膜からは見つからなかった。このことは、高圧アニール処理を施した Cu 薄膜においては、高い(111)方位への配向性という望ましいマイクロ組織を有している可能性があることを示唆している。しかしながら、高圧アニール処理による Cu 薄膜の結晶粒成長、配向性向上メカニズムは現時点では完全には解明されておらず、プロセスとマイクロ組織との関係を明らかにするためにはさらなる解析ならびに検討が必要である。

2.2 高配向性ダイヤモンド薄膜への適用

ほかの半導体材料と比較して特徴的な物性を持つダイヤモンドは、将来の新しい電子デバイス材料として期待されている。そのためには、高品質の単結晶ダイヤモンド膜を大面積に合成する技術が不可欠であり、ヘテロエ

ピタキシャル成膜技術の研究がさかに行われている。成膜後のダイヤモンド膜の配向性評価には、これまで、X線回折法や透過電子顕微鏡内での電子線回折法が用いられており¹¹⁾、EBSP 法による評価は報告例がない。

2.2.1 測定方法

測定には、マイクロ波化学気相成長 (CVD) によって Si(001)上に成膜したダイヤモンド高配向膜を用いた。試料表面の SEM 写真を写真1に示す。この写真から、本試料は優れた表面平坦度を持つ結晶粒で覆われたダイヤモンド膜であることがわかるが、一方、結晶粒間には段差が存在していることもわかる。

ここで、試料表面に存在する凹凸は、入射電子線を遮るだけでなく、試料から発生した EBSP のスクリーンへの投影の障害となって測定に多大な悪影響を及ぼす。し

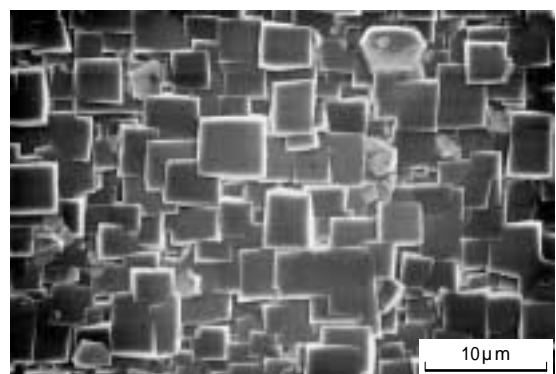


写真1 Si (001) 上の高配向膜ダイヤモンドの SEM 写真
Photo 1 SEM micrograph of diamond film on Si (001)

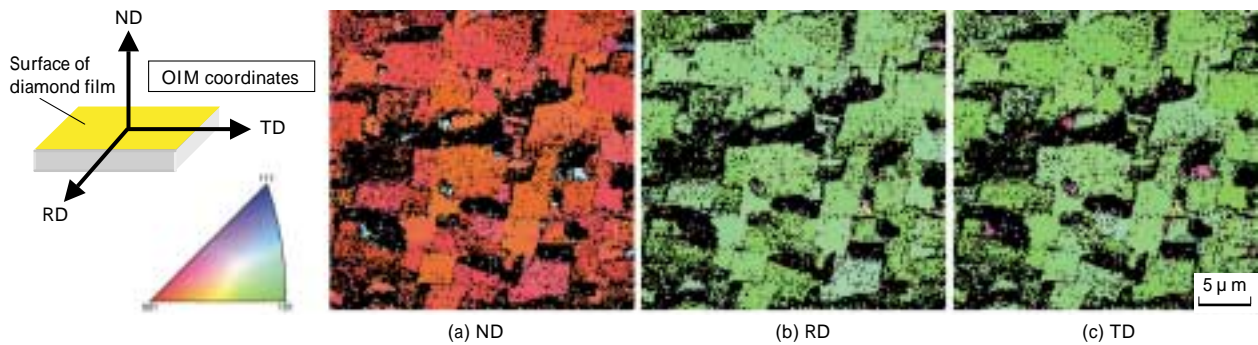


図 8 Si (001) 上の高配向膜ダイヤモンドの結晶方位
Fig. 8 Crystal orientations for diamond film on Si (001)

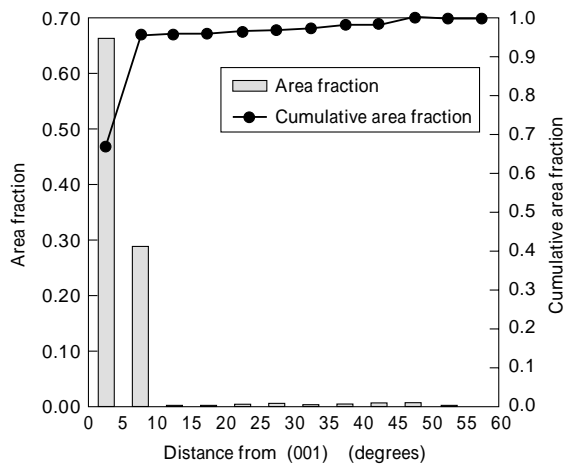


図 9 高配向膜ダイヤモンドの結晶方位分布 (001) からの方位差
Fig. 9 Fraction of points within a given angular distance from (001) for diamond film on Si (001)

たがって通常の測定では、測定面を研磨などによりできる限り平滑化することが必須である。しかしながら、高い硬度を持つダイヤモンド膜の研磨は技術的に容易でないことから、本測定では、成膜ままの状態の膜表面を測定した。

測定には、OIM システムを装着した FESEM (日本電子製 JSM-6500F) を使用した。測定面積は、試料表面の $30 \times 30 \mu\text{m}$ の領域であり、測定ステップは $0.2 \mu\text{m}$ 、総測定点数は約 26,000 点である。

2.2.2 測定結果

図 8 に、ダイヤモンド膜の結晶方位を示す。解析に際しては、結晶方位の精度が著しく低いと考えられる測定点を計算から除外 (黒色で表示) している。図から、本試料は、OIM 座標系の RD 方向あるいは TD 方向に対し、非常に高い $\{001\} \{110\}$ 集合組織を有していることがわかる。さらに、この主方位以外では、OIM-RD 方向に対して $(133) [0\bar{1}1] \sim (122) [0\bar{1}1]$ を持つ約 $1 \mu\text{m}$ の組織が存在することがわかる。さらに、図 9 に示す、(001) からの方位差分布ヒストグラムから、95%以上の領域が (001) から 10° 以内の結晶方位を持つことがわかる。

今回の測定では、膜表面の研磨を行っていないために、解析対象外となっている領域が約 40%存在しているが、

研磨を施して試料表面を平滑化することにより、測定精度が向上し、さらに詳細な定量的評価が可能になるものと期待できる。

むすび = FESEM/EBSP 法の概要について述べるとともに、薄膜材料への適用例として、Cu 薄膜及びダイヤモンド薄膜の結晶方位解析結果を紹介し、FESEM/EBSP 法が、薄膜材料の集合組織、配向性、局所的な結晶方位分布などの評価に非常に有効な評価手法であることを示した。

今回の適用例では結晶方位にのみ着目した解析を行ったが、EBSP 法では、測定時に記録される結晶方位などの数値データから、結晶粒径、ひずみ分布、第二相分率など結晶方位以外の情報も得ることができ、さまざまな材料評価に活用できる。

また EBSP 法の技術は、ハードウェア、ソフトウェアとともに年々発展しており、それに伴って利用分野もますます拡大するものと期待される。

参考文献

- 1) D. J. Dingley et al. : Proc. Royal Mic. Society, (1984) p.1974.
- 2) N. C. Krieger-Lassen et al. : Scanning Microscopy Inter., Vol.6 (1992) p.115.
- 3) 鈴木清一：まてりあ, Vol.40, No.7 (2001) p.612.
- 4) Edited by B. L. Adams et al. : Electron Backscatter Diffraction in Materials Science,(2000) Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 5) 梅澤修：熱処理, Vol.41, No.5 (2001) p.248.
- 6) D. J. Dingley : Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, (2000) p.6, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- 7) R. Yoda et al. : J. Electron. Mater. Vol.31, No.1 (2002) p.16.
- 8) T. Fujikawa et al. : Advanced Metallization Conf., Asian Session, (1999) p.105.
- 9) T. Fujikawa et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40, Pt.1, No.4A (2001) p.2191.
- 10) K. Suzuki et al. : Advanced Metallization Conf. 1999, (1999) p.155.
- 11) 橋武史ほか：表面技術, Vol.47, No.5 (1996) p.396.