

TEM 観察試料薄片化に伴う歪緩和の解析

Analysis of Elastic Relaxation in Specimens Thinned for Transmission Electron Microscopy

下田 平寛 Hiroshi Shimotahira, 中村 賢一 Kenichi Nakamura

[要 旨] TEM(透過電子線顕微鏡)は、半導体デバイス構造評価の有力な手段であるが、電子線の透過率を上げるために観察試料を薄片化する必要がある。本論文では、歪量子井戸半導体レーザを薄片化した際に生じる歪緩和を解析して、薄片厚さと歪緩和の定量的関係を明らかにする。

[Summary] We derived a theoretical expression for elastic relaxation in a strained multi-quantum-well (SMQW) grown coherently on substrates. The derived formula takes into account two types of elastic relaxation: one between adjacent layers in the SMQW, and another between the whole SMQW and the substrates. Numerical calculations for a SMQW laser diode showed that elastic relaxation due to the average strain of the whole SMQW occurs even for a relatively thick specimen, while periodic elastic relaxation due to the strain between layers in the SMQW occurs near the specimen surface. These theoretical results are in good agreement with those obtained by computer simulations based on finite element method.

1 はじめに

透過電子線顕微鏡(TEM, transmission electron microscope)は半導体デバイス中のナノメートルオーダーの結晶格子構造の優れた評価装置である¹⁾。ただし、TEMの観察試料は電子線の透過率を上げるために薄片化されることが多く、その場合、薄片化に伴い変形した試料のTEM像が得られる。

本論文では[†]、歪量子井戸半導体レーザ(SMQW LD, strained multi-quantum-well laser diode)の薄片化に伴う歪緩和を解析する。SMQW LDは、活性層に格子定数制御による歪を導入してLD特性の向上を図るものであり、特性の鍵を握る格子定数は、SMQWを作り込まれた半導体ウェーハのX線回折像(XRD, X-ray diffraction)を解析することで通常評価される。しかし、LD素子に加工後はXRDでの評価は困難であるので、LDを薄片化した後、TEMにより評価される。したがって、薄片化に伴う歪緩和の解析は実用的課題である。

論文の構成は次の通りである。第2節では解析対象である歪緩和の発生から始めて、従来の歪緩和理論とその課題を述べ、課題を解決すべく導出した理論を示す。第3節では導出した理論に基づく歪緩和の数値計算結果を示し、従来理論からは得られなかった結論を導く。最後にまとめと今後の課題を述べる。

2 歪緩和の弾性理論

2.1 歪緩和の発生

解析対象である歪緩和を説明するために、歪の発生から始める。格子定数 a の半導体結晶基板の上に、同 b ($a < b$)の結晶層を成長させると、ある層厚までは横方向の格子が一致するように積層されていき、格子定数が大きな結晶層は横方向に圧縮される結果、縦方向に伸長歪を受ける。格子定数 a または b の結晶を所定の層厚ずつ交互に積層することで、縦横に無歪のバリア層と、縦方向に伸長歪を有する量子井戸層からなる周期構造物、すなわちSMQWを得る。

上記SMQWを周期構造と直交方向に有限長で切断する。切断により生じるSMQW内の歪分布の変化を歪緩和(または歪弛緩)と呼ぶ。具体的には、切断により生じる境界面において、量子井戸層は受けていた横方向の圧縮応力から解放される結果、縦方向の歪は減少する。また、バリア層は量子井戸層に引っ張られ横に伸びる結果、縦に収縮歪を受ける。本論文では、SMQWの有限長切断(以後、長さを厚さ、切断を薄片化と言い換える)により生じる歪緩和、特に緩和量の薄片厚さ依存性を、弾性理論および数値計算により定量評価していく。

2.2 歪抑圧法

歪抑圧法(Method of strain suppression)は、ガソリンエンジンなど温度分布を有する被拘束弾性体に生じる熱応力分布を求める方法である²⁾。被拘束弾性体を薄片化SMQW、温度分布を薄片化により開放される歪と対応付け、歪抑圧法を援用して薄

[†] 本論文は、参考文献¹⁰⁾の日本語訳を基に解説を加えたものである。

片化 SMQW 内の歪分布を以下の手順により求める。

- (1) 薄片化前の SMQW 内の歪を完全に抑圧することのできる応力を Hook の法則を用いて求める。
- (2) 薄片化 SMQW 内の応力分布が従う微分方程式を、前段で求めた応力を反転させたものを境界条件に与えて解き応力分布を求める。
- (3) 第 1 段と第 2 段の応力を重畳して、薄片化 SMQW の応力分布を得る。重畳することで SMQW 境界を無応力と同等できる点が本手順の物理的要である。
- (4) 前段の応力と Hook の法則を用いて、薄片化 SMQW 内の歪分布を求める。

2.3 従来の歪緩和理論と課題

Treacy と Gibson は、下記の手順で薄片化 SMQW 内の歪分布を求める理論 (Treacy-Gibson 理論) を提案し、薄片化に伴う歪緩和が TEM 像に及ぼす影響を論じた³⁾⁻⁶⁾。

- (1) SMQW が空間的周期構造を持つことに着目して、薄片化前の歪分布を Fourier 級数に展開する。
- (2) 直流歪成分、すなわち平均歪を除き、基本波以上の空間的に変化する歪について薄片化後の分布を前節に示した歪抑圧法で求める。
- (3) 前段で求めた各歪成分の分布に第 1 段で得た Fourier 係数を乗じて和をとり、薄片化後の歪分布を求める。

Treacy-Gibson 理論の帰結の中で本論文の議論の対象となるのは次の 2 点である。

- (1) 薄片化試料が SMQW 周期長の 4 倍以上厚ければ、薄片化に伴う歪緩和を無視できる^{3), 7)}。
- (2) 歪緩和量は薄片化試料厚さに反比例する。

我々は、これら 2 つの帰結は上記理論の第 2 段で除外している平均歪の緩和を考慮すると変更され得る、と考えた。従来理論は、バリア層と量子井戸層の組を 1 周期とする SMQW の周期構造が無限に続くことと仮定して、歪分布の Fourier 級数展開から出発する。周期数無限の場合の平均歪は SMQW の一様な伸縮 (すなわち無歪) と等価だから薄片化しても緩和しないと理解できる。しかし実際の SMQW の周期数は有限で、周囲をバリア層と類似材料からなる基板で挟まれた構造を持つ。すると平均歪も基板との相対関係において非一様歪となり、薄片化に伴い緩和するであろう。実際 Duan は、周期数有限の SMQW における 2 種類の歪緩和、すなわちバリア層と量子井戸層の間で生起する局所的緩和、および有限長の SMQW と基板の間で生起する大域的緩和、の存在

を指摘している^{8), 9)}。だが、これら 2 種類の緩和を統一的に扱える理論は知られていなかった。

2.4 Fourier 変換を用いた歪緩和理論

従来理論の Fourier 級数の代わりに Fourier 変換を用いることで、2 種類の歪緩和を統一的に扱える理論を導出する¹⁰⁾。

図 1 (a) に、厚さ t に薄片化された SMQW のモデルを示す。

x 軸を SMQW 成長方向、 z 軸を薄片化方向にとり、 y 軸方向に試料は無限に続く、基板はバリア層と同一材料である、の 2 点を仮定する。緩和を調べる歪成分 $\epsilon_{xx}(x, z)$ の添字を省略し $\epsilon(x, z)$ と記す。

図 1 (b) は薄片化前の歪分布 $\epsilon_0(x, z)$ であり、点線は大域的緩和を引き起こす平均歪を表す。図 1 (a) の薄片化 SMQW に生起する歪緩和 $\epsilon^r(x, z)$ は、Fourier 積分を用いて次式で表される。

$$\epsilon^r(x, z) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\alpha) P(\alpha t, z) \cos(\alpha x) d\alpha. \quad (1)$$

$$E(\alpha) = C F(\alpha), \quad C = \frac{1+\nu}{1-\nu} f, \\ F(\alpha) = \frac{2}{\alpha} \sin\left(\frac{d_q \alpha}{2}\right) \frac{\sin(N\lambda\alpha)}{\sin\left(\frac{\lambda\alpha}{2}\right)}, \quad (2)$$

$$P(\alpha t, z) = 2 \frac{R(\alpha t, z)}{\sinh(\alpha t) + \alpha t}, \quad (3)$$

$$R(\alpha t, z) = -\sinh\left(\frac{\alpha t}{2}\right) (\alpha z) \sinh(\alpha z) \\ + \left(\frac{\alpha t}{2} \cosh\left(\frac{\alpha t}{2}\right) - (1-2\nu) \sinh\left(\frac{\alpha t}{2}\right)\right) \cosh(\alpha z) \quad (4)$$

式中の記号と、SMQW の構造パラメータとの対応を表 1 に示す。表中の lattice misfit f は第 2.1 節初出の記号、バリア層、量子井戸層それぞれの格子定数 a, b を用いて $f = (b-a)/a$ と定義される。なお、SMQW の周期数は偶数 ($2N, N=1, 2, \dots$) としたが、奇数の場合も同様の式が得られる。式 (1) は、振幅 f の楕型歪 (図 1 (b) 参照) の任意の空間周波数成分が、従来理論では除外していた低周波成分 ($\alpha \approx 0$) も含めて、式 (2) の重みで歪緩和に寄与する、と解釈できる。式 (3), (4) は従来の歪緩和理論に現れる関数と同一である。

歪緩和の TEM 像への寄与の観点からは、歪緩和の詳細な分布よりも、その空間平均値が重要である。そこで $\epsilon^r(x, z)$ を z 方向 (試料厚さ方向) に平均化して $\overline{\epsilon^r(x)}$ を得る。

$$\overline{\epsilon^r(x)} = \frac{2}{t} \int_0^{t/2} \epsilon^r(x, z) dz \\ = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\alpha) Q(\alpha t) \cos(\alpha x) d\alpha, \quad (5)$$

$$Q(\alpha t) = \frac{4\nu (\cosh(\alpha t) - 1)}{\alpha t (\sinh(\alpha t) + \alpha t)}. \quad (6)$$

式(5)は、 $\overline{\epsilon^r(x)}$ が「 $\epsilon_0(x)$ 」と「 $Q(\alpha t)$ の Fourier 変換」の畳込みであることを含意する。

さらに、 $\overline{\epsilon^r(x)}$ を量子井戸層において x 方向 (SMQW 成長方向) に平均化して、量子井戸層における平均歪緩和 $\overline{\epsilon_q^r}$

$$\overline{\epsilon_q^r} = -\frac{C}{2Nd_q} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F^2(\alpha) Q(\alpha t) d\alpha. \quad (7)$$

を得る。バリア層についても同様に平均歪緩和 $\overline{\epsilon_b^r}$

$$\overline{\epsilon_b^r} = -\frac{C}{(2N-1)d_b} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha) G(\alpha) Q(\alpha t) d\alpha, \quad (8)$$

$$G(\alpha) = \frac{2}{\alpha} \sin\left(\frac{d_b \alpha}{2}\right) \frac{\sin\left\{(2N-1)\frac{\lambda \alpha}{2}\right\}}{\sin\left(\frac{\lambda \alpha}{2}\right)}. \quad (9)$$

を得る。ただし、基板と接する最左端、最右端のバリア層は平均化から除外した。

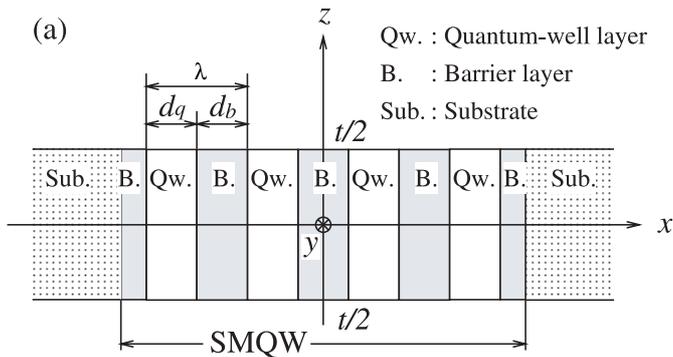


図1 (a) SMQW のモデル
Model of SMQW

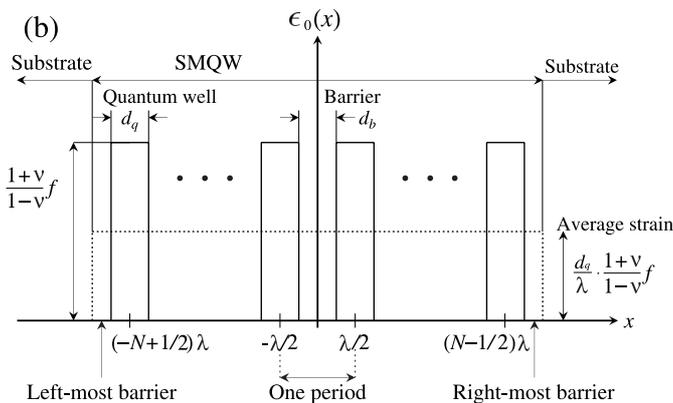


図1 (b) 薄片化前の歪分布
Strain distribution before thinning

表1 SMQW の構造パラメータと数値計算に用いた値
Structural parameters of SMQW and values used in numerical calculations

Parameter	Notation	Value
Poisson's ratio	ν	0.3
Lattice misfit in y and z directions	f	0.01
Thickness of quantum-well layer	d_q	6 nm
Thickness of barrier layer	d_b	6 nm
Length of one period in SMQW	$\lambda = d_q + d_b$	12 nm
Number of periods in SMQW	$2N$	4

2.5 歪緩和理論式の極限形

導出した理論式の整合性を確かめるため、式(5)の極限形を考察する。まず、 $N \rightarrow \infty$ として

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \overline{\epsilon^r(x)} = -\nu C \frac{d_q}{\lambda} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \sin\left(\frac{m\beta d_q}{2}\right) Q(m\beta t) \cos(m\beta x), \quad (10)$$

を得る。 $\beta = 2\pi/\lambda$ は基本空間周波数である。式(10)右辺第2項はTreacy-Gibson理論の与える歪緩和と一致し、バリア層-量子井戸層間に生起する局所的緩和とみなせる。第1項はSMQW全体と基板の間の大域的緩和である。

次に、 $t \rightarrow 0$ として、

$$\lim_{t \rightarrow 0} \overline{\epsilon^r(x)} = -\frac{\nu}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\alpha) \cos(\alpha x) d\alpha = -\nu \epsilon_0(x). \quad (11)$$

を得る。式(11)は、薄片化極限での歪緩和が $\epsilon_0(x)$ のPoisson比倍になるという従来理論の帰結と一致している。本極限においてSMQWは完全緩和状態 (totally relaxed) と呼ばれ、このとき緩和の空間平均は $-\nu C d_q/\lambda$ となる。

最後に、 $t \rightarrow \infty$ の極限を考察する。本極限では $\alpha=0$ の近傍のみが積分に寄与するので、 $\cos(\alpha x) \equiv 1$ とし、 $E(\alpha)$ 、 $Q(\alpha t)$ を次式で近似する。

$$E(\alpha) \approx \begin{cases} 2NCd_q, & |\alpha| \leq 1/t \\ NCd_q, & 1/t < |\alpha| < \pi/(N\lambda) \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (12)$$

$$Q(\alpha t) \approx \begin{cases} \nu, & |\alpha| \leq 1/t \\ \frac{4\nu}{|\alpha|t}, & |\alpha| > 1/t \end{cases}.$$

以上の近似の下で、

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{\epsilon^r(x)} \sim -\frac{2N\nu C}{\pi} \left(\frac{d_q}{t}\right) \left\{1 + 2 \log\left(\frac{\pi t}{N\lambda}\right)\right\}. \quad (13)$$

を得る。式(13)より、歪緩和は $t \rightarrow \infty$ に伴い関数形 $\log t/t$ で、つまり、従来理論の帰結(第2.3参照)である $1/t$ よりも緩やかに減少するという結論を得る。

3 歪緩和の数値計算

3.1 数値計算法および計算条件

歪緩和を定量評価するために、当社製 LD の SMQW 各層の厚さと周期数(表 1 参照)を用いて、式(1), (5), (7), (8)を台形則を用いて数値積分した。(5)については離散 Fourier 変換(DFT)を用いた計算も行い、台形則とDFTの計算結果が一致することを確認した。さらに、有限要素法(FEM, finite element method)を用いた弾性体のコンピュータシミュレーションによる歪緩和の計算も実施した。

3.2 歪緩和の空間分布 $\epsilon^r(x,z)$ の計算

図 2(a)に $t=130\text{nm}$ 、すなわち SMQW 周期長 λ の約 10 倍厚い試料における歪緩和等高線を(対称性を考慮して第 1 象限のみ)示す。歪緩和は、試料表面から深さ λ の範囲で x 方向に周期的に振舞う。一方、試料中心部では単調関数で、かつ、その

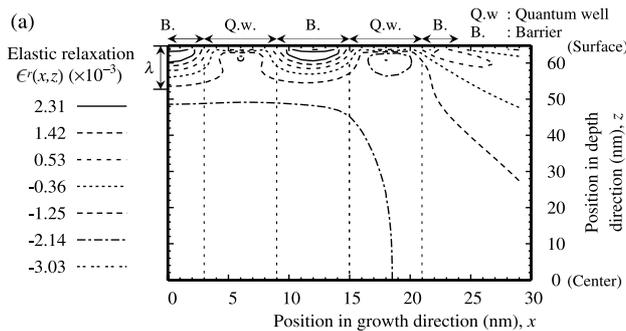


図 2 (a) $t=130\text{ nm}$ の場合の歪緩和 $\epsilon^r(x,z)$ の等高線図
Contour map of elastic relaxation $\epsilon^r(x,z)$
when $t=130\text{ nm}$

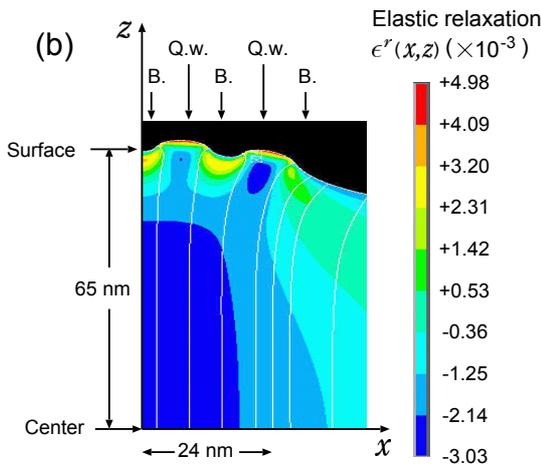


図 2 (b) FEM シミュレーションにより得られた歪緩和
Contour map obtained by FEM simulation

絶対値は 2.0×10^{-3} 以上と、式(11)の直後に述べた完全緩和状態における緩和平均値 2.8×10^{-3} の 70% に達する。この結果は、 $t/\lambda \geq 4$ において歪緩和は無視できるとした従来理論の帰結とは相反している。図 2(b)に FEM シミュレーションにより得た歪緩和分布を示す。試料表面の変形の様子も変位を 65 倍に拡大して示した。図(a)と(b)の分布はよく一致する。

3.3 歪緩和の空間平均値 $\overline{\epsilon^r(x)}$, $\overline{\epsilon_q^r}$, $\overline{\epsilon_b^r}$ の計算

図 3 に歪緩和の空間平均値 $\overline{\epsilon^r(x)}$ を t/λ をパラメータとして、 $t \rightarrow 0$ の極限形とともに示す。 $t/\lambda \leq 5$ においてバリア層-量子井戸層間の局所的緩和が支配的であることが、 $\overline{\epsilon^r(x)}$ が SMQW と同周期で振動することよりわかる。 t の増加に伴い振動幅は減衰し、SMQW 全体と基板の間の大域的緩和が支配的となる。 $t/\lambda=50$ においても -0.8×10^{-3} の緩和が残存している。

図 4 に量子井戸層、バリア層それぞれの緩和平均値 $\overline{\epsilon_q^r}$, $\overline{\epsilon_b^r}$ の t 依存性を示す。両緩和の絶対値は、 $20 \leq t \leq 120$ ($1.7 \leq t/\lambda \leq 10$)の範囲において 2.0×10^{-3} 以上となっている。また、 t の増大に伴い両緩和は関数形 $\log t/t$ に漸近している。

このグラフで特徴的な点は、バリア層の緩和 $\overline{\epsilon_b^r}$ が、 $t \approx 50\text{ nm}$ で極値をとることである。この振舞いは、式(5)に関して述べた、 $\overline{\epsilon^r(x)}$ は $\epsilon_0(x)$ と $Q(at)$ の Fourier 変換の畳込みであることと、 $Q(at)$ の Fourier 変換は、 $Q(\alpha)$ の Fourier 変換を $q(x)$ として $(1/t)q(x/t)$ と表されることを用いて説明できる。また、 t の増大に伴い緩和が $\log t/t$ に漸近することも同じ事実より従う。

図 4 には、FEM シミュレーションで得た $\overline{\epsilon_q^r}$, $\overline{\epsilon_b^r}$ もプロットし、両計算法による緩和は相対偏差 8% 以内で一致することを確かめた。

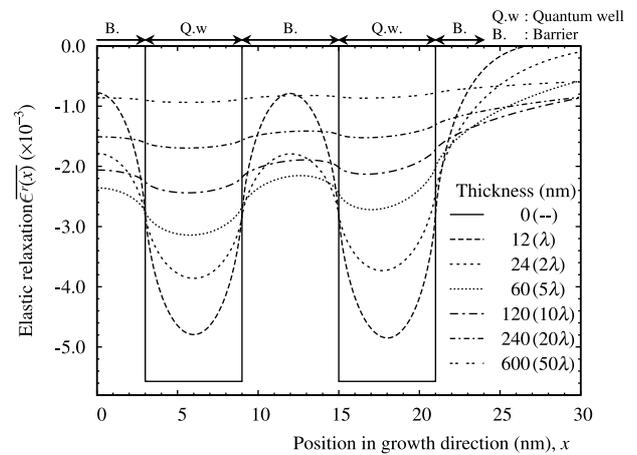


図 3 t/λ をパラメータとした歪緩和の薄片厚さ方向平均値
 $\overline{\epsilon^r(x)}$ の分布
Distribution of elastic relaxation $\overline{\epsilon^r(x)}$ for
various values of t/λ

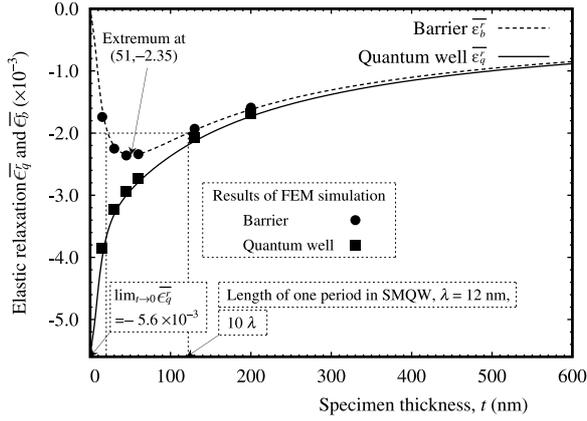


図4 歪緩和の空間平均値 $\bar{\epsilon}_q^r, \bar{\epsilon}_b^r$ の薄片厚さ依存性
Dependence of elastic relaxation $\bar{\epsilon}_q^r$ and $\bar{\epsilon}_b^r$
on specimen thickness

4 結論

SMQW 薄片化に伴う歪緩和を表す Fourier 積分を用いた理論式を導出した。理論式に基づく数値計算により、

- (1) 十分厚い $t/\lambda \leq 10$ の範囲の試料においても、完全緩和状態に近い歪緩和が生起する、
- (2) 緩和は t の増大に伴い $\log t/t$ に漸近する、

すなわち、薄片化に伴う歪緩和は従来理論の帰結よりも顕著であるとの結論が得られた。また、数値計算と FEM シミュレーションの結果は良好な一致をみた。今後の課題は、理論の実際の LD 材料である立方晶系への拡張と、 y 軸方向にも有限長の試料を解析するための 3 次元化、および理論の実験による検証である。

付録：立方晶系における歪緩和式

実際の LD 材料である立方晶系の場合に、式(5)に当たる式を示す。 C_{ij} は結晶の弾性定数、 A は異方性パラメータ、 ν は Poisson 比である。 $Q_{\text{cubic}}(\alpha t)$ は $A \rightarrow 1$ の等方体への極限で式(6)に帰着する。

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}}, \quad \nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}},$$

$$C = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} f, \quad B = \frac{A - \nu}{1 - \nu},$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1 + B}{2}}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{1 - B}{2}},$$

$$\bar{\epsilon}^r(x) = -\frac{C}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha) Q_{\text{cubic}}(\alpha t) \cos(\alpha x) d\alpha,$$

$$Q_{\text{cubic}}(\alpha t) = 2\nu\sqrt{1 - B^2} \frac{\cosh(\beta\alpha t) - \cos(\gamma\alpha t)}{\alpha t (\gamma \sinh(\beta\alpha t) + \beta \sin(\gamma\alpha t))}.$$

また、これも実際の LD 材料である結晶 x 軸周り $\pi/4$ 回転立方晶系 ($[0,1,1]$ 方向へ薄片化) の場合は、

$$Q_{\text{cubic},\pi/4}(\alpha t) = \frac{2A\nu}{A + 1 + \nu(A - 1)} \frac{\sqrt{4m - n^2}}{\sqrt{m}}$$

$$\times \frac{\cosh(\beta\alpha t) - \cos(\gamma\alpha t)}{\alpha t (\gamma \sinh(\beta\alpha t) + \beta \sin(\gamma\alpha t))},$$

$$m = \frac{1 + A - 2\nu}{2A(1 - \nu)}, \quad n = \frac{1 - 3\nu + A(1 + \nu)}{1 - \nu},$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2\sqrt{m} + n}}{2\sqrt{m}}, \quad \gamma = \frac{\sqrt{2\sqrt{m} - n}}{2\sqrt{m}}.$$

を $Q_{\text{cubic}}(\alpha t)$ の代りに用いる。

参考文献

- 1) A. Rosenauer, "Transmission Electron Microscopy of Semiconductor Nanostructures," (Springer-Verlag, 2003).
- 2) S. P. Timoshenko and J. N. Goodier, "Theory of Elasticity," 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1970), pp. 53-60, pp. 433-439.
- 3) J. M. Gibson and M. M. J. Treacy, Ultramicroscopy, 14, pp. 345-350, 1984.
- 4) J. M. Gibson, R. Hull, J. C. Bean, and M. M. J. Treacy, Appl. Phys. Lett. 46, pp. 649-651, 1985.
- 5) M. M. J. Treacy, J. M. Gibson, and A. Howie, Philosophical Magazine A, 51, pp. 389-417, 1985.
- 6) M. M. J. Treacy and J. M. Gibson, J. Vac. Sci. Technol. B 4, pp. 1458-1466, 1986.
- 7) L. D. Caro, A. Giuffrida, E. Carlino, and L. Tapfer, Acta Cryst. A53, pp. 168-174, 1997.
- 8) X. F. Duan, Appl. Phys. Lett. 66, pp. 2247-2249, 1995.
- 9) X. F. Duan, Appl. Phys. Lett. 61, pp. 324-326, 1992.
- 10) H. Shimotahira and K. Nakamura, Appl. Phys. Lett. 87, 121907, 2005.

執筆者



下田平寛
コアテクノロジーR&D センター
光計測基盤技術開発部



中村賢一
コアテクノロジーR&D センター
原子時計開発プロジェクトチーム

論文

TEM 観察試料薄片化に伴う歪緩和の解析

「アンリツテクニカル」82号(2006.3)より抜粋

アンリツ株式会社