蛍光 X 線による Al 膜厚測定

菅田 忠義*・奥井 芳子*・佐藤泰久**・吉田 正道*

(受付 1990年 8月27日, 掲載決定1990年11月10日)

Thickness Measurements of Al Films with X-ray Fluorescence

Tadayoshi HONDA, Yoshiko OKUI,
Yasuhisa SATO and Masamichi YOSHIDA

*(Fujitsu Limited, 1015, Kamikodanaka Nakahara-Ku, Kawasaki 211)

**(Fujitsu Laboratories Ltd, 10-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-01)

(Received August 27, 1990, Accepted November 10, 1990)

The thickness of Al thin films on 1000 Å SiO₂ was estimated by using X-ray fluorescence (XRF). It was found that when the films were less than 1000 Å thick, the number of Al XRF counts was directly proportional to the Al thickness. Therefore, Al thickness is given by $t = a(I_f - B_g)$ within an error of 3.0%, where a and B_g are constant and background noise, and I_f is the Al XRF count. In the Al film thickness range of 2000 Å to 1.2 μm, XRF counts vs. Al thickness becomes nonlinear due to Al self-absorption. The Al thickness was given by $t = -a \cdot \ln(1 - (I_f - B_g)/I_{max})$, where I_{max} is maximum value measured by Al XRF. The maximum relative error was 1.6%. However, for the Al film thickness range of 1000 Å to 2000 Å, the relative error was 9.7%.

1. ま え が き

超 LSI の微細化に伴い, Al 配線に対する信頼性が強く要求されてきており, 配線材料として Al 配線の合金化, Al 層と他メタル層への積層化が進められている¹⁾. 配線の積層化には, AlSi/TiN/Ti²⁾, Al/TiN/Al/Poly Si/P-Si³⁾などが提案され, いずれも最下層の Ti, Al は基板とのコンタクト形成やシリサイド化に, 数十~数百 Å の膜厚が用いられている. 最下層 Ti, Al の膜の厚さが薄い場合コンタクト抵抗が大きくなり, また厚い場合 Si の吸い上げによってリークを起こす. このため膜厚を適正に制御することが必要で, これには非破壊・非接触の薄膜モニタリング法の確立が要求される.

メタル膜厚測定法としては, 破壊法の触針式走査法, 走査型電子顕微鏡法 (断面 Å-SEM 法), 透過型電子顕微鏡法 (断面 TEM 法)⁴⁾または非破壊法の蛍光 X 線分

析法^{5,6)}などがある. 触針式走査法は試料作成に時間がかかるものの, 1000 Å 以下の薄い膜の測定が可能であるため, 一般的に利用されている. しかし, 振動, 表面あらさなどの影響を受けやすく薄い膜では誤差が大きくなる. また断面 Å-SEM 法, 断面 TEM 法などは薄い膜を精度よく測定できるが, 試料作成に時間を要するため使用が限定される. 一方, 蛍光 X 線分析法は検量線法を用いることにより, 非破壊で測定ができ, 測定時間が短く繰り返し精度がよいため, 最近利用されるようになってきた.

蛍光 X 線分析法は試料に一次 X 線を照射したときに励起される特性 X 線を利用する. 特性 X 線は元素に固有な波長 (エネルギー) を有し, その強度が原子数に比例するため, 定性, 定量分析および検量線作成によって薄い膜の膜厚測定ができる. エネルギー分布測定は分光結晶を用いた波長分散型 (WDS) と Si(Li) 半導体検出器を用いたエネルギー分散型 (EDS) があるが, 一次 X 線のコリメートの点から効率の高い EDS が多く用い

* 富士通株式会社 (〒211 川崎市中原区上小田中1015)

** 富士通研究所 (〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮10番1号)

られている⁷⁾。しかし、EDS 蛍光 X 線分析法はエネルギー分解能が悪いため、Al/Si 系のように近接したエネルギーの元素を測定する場合バックグラウンドが大きくなり、S/N が悪くなる。したがって、一般に Al 膜厚の測定は基板の蛍光 X 線強度を測定する吸収法を用いる。このため、薄い Al の膜厚測定が困難となる。

一方、WDS はエネルギー分解能が良いため、Al/Si 系でも薄い Al の膜厚測定できる。そこで、Al/SiO₂ 系の膜厚測定を Al 密度が一定と仮定し、WDS 蛍光 X 線分析法を用いた重量法によって検討した。その結果、Al 膜厚の測定で、薄い膜厚領域でも測定誤差を小さく出来ることを見出したので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置および測定条件

蛍光 X 線装置には波長分散型リガク製 3620、X 線管球には Rh 対陰極を使用した。また一次 X 線の引出し口の窓材として、薄い膜の測定に適したベリリウム窓を用いた。分析線は Al K α (8.33934 Å) を用いた。Table 1 に測定条件を示す。

Al 膜厚は厚い膜（ここでは膜厚 1000 Å 以上の膜を言う）の場合、触針式の Sloan 社製 Dektak II を使って Al 段差により膜厚を測定した。薄い膜については原子吸光度計で Al 膜重量を求め膜厚を換算し、その精度を比較した。

2.2 試料

実験に使用した pure Al は 6 インチ ϕ (173 cm²) シリコンウェハ上に、Si 熱酸化膜 1000 Å 成長後、スパッタによって基板加熱なしで堆積した。スパッタ条件は Ar の圧力、流量をそれぞれ 3×10^{-3} Torr (4×10^{-1} Pa), 40 sccm とし、パワーと時間を変えて厚さが 50 Å ~ 20 μ m の Al の膜厚を用意した。パワーは薄い膜で 0.6 kw 前後、厚い膜で 6 kw 前後を使用した。

Table 1 Instrumental parameters

Rh tube
Analytical: line used Al K α
PET: penta-erythritol (C(CH₂OH)₄)
F-PC: gas flow proportional counter
Measured area: 30 mm ϕ

Parameters	Values
Voltage	40 kV
Current	70 mA
Crystal	PET
Detector	F-PC
Counting Time	10 s

3. 実験結果

3.1 測定装置の誤差

蛍光 X 線分析は膜厚を測定する場合、検量線法を使用する。検量線法は測定した膜厚の精度に大きく影響を及ぼすため、正確度が要求される。そこで測定に用いた装置の繰り返し精度を調べた。

3.1.1 触針式段差測定の精度

触針式段差測定器は較正用標準を使って定期的に較正するが、今回、薄い膜の測定では、熱酸化膜にエッチングで段差を形成し、これを用いて較正をした。なお測定はエリプソメータを基準とした⁴⁾。

Fig. 1 は熱酸化膜 500 ~ 6500 Å をエリプソメータと触針式で測定した膜厚の差を示す。触針式で測定した膜厚はエリプソメータで測定した値に対して、 5.6×10^2 Å の薄い膜では 2.0×10^2 Å (3.6%) 薄い値を示すが、 6.00×10^3 Å の厚い膜では 1.3×10^2 Å (2.2%) 厚い値を示す。したがって、触針式で測定した膜厚の誤差は厚い膜では小さく、薄い膜で大きいことがわかる。これは、触針式で測定した場合の許容の範囲内 (< $\pm 5\%$) であるから、触針式による測定値をそのまま膜厚とした、また、以下の実験の換算膜厚には厚い膜を使用した。

Fig. 2 は膜厚 8500 Å の同一試料を触針式によって 10 回繰り返し測定した結果である。その結果、標準偏差は 115.8 Å、繰り返し測定誤差は 1.4% となった。

3.1.2 蛍光 X 線強度の精度

蛍光 X 線の X 線検出系にガスフロー型比例計数管 (10% メタン/90% アルゴン) とアンプ系が使用されている。これらの検出系には経時変化があるため、出力パルスの大きさ (波高値) が変わり、蛍光 X 線強度に変動がある。

Fig. 3 は月日を変えて Al 強度を 3 回測定した結果である。Al 強度は測定点につき 10 回繰り返した平均値の

Fig. 1 SiO₂ thickness measured with a stylus profilometer (T1) and an ellipsometer (T2).

Fig. 2 Thickness vs. number of times measured with a stylus profilometer.

Fig. 4 Weight vs. film thickness for Al films.

Fig. 3 Fluctuation of Al XRF count measured once a month for three different thickness Al films.

変動を示す。比標準偏差は10 kcps オーダーで最も大きくなり、測定誤差は0.8%となった。したがって、測定装置による誤差は触針式では大きく、蛍光X線で小さいことがわかる。

3.2 膜重量からの膜厚計算

薄い膜の測定に触針を用いると誤差が大きくなるため、膜厚を重量換算で求めた。平均膜厚と膜重量の関係は次式で示される。

$$T = W / (S \times \rho) \quad (1)$$

ここで T は平均膜厚、 W は膜重量、 ρ は密度、 S は面

積である。Al の密度は正確に求めることが困難なため、膜厚によらず一定と仮定すると膜厚は膜重量より求められる。膜重量は薄い膜の場合には原子吸光、厚い膜の場合には精密天秤を用いて測定した。そこで膜重量と膜厚の相関を調べた。

3.2.1 膜重量の測定

Al の膜重量の測定に当たり、精密天秤でも測定できる厚さ $1 \mu\text{m}$ の同一 pure Al 膜を精密天秤と原子吸光を用いて比較測定を行った。その結果、膜重量は精密天秤と原子吸光でそれぞれ $5.37 \times 10^{-2} \text{ g}$ 、 $5.365 \times 10^{-2} \text{ g}$ となり、この両者はよく一致した。以降、原子吸光で求めた膜重量は精密天秤で求めた膜重量と同等に信頼して取り扱った。

次に、 SiO_2 1000 Å 上に Al を $50 \text{ Å} \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さ堆積して、 SiO_2 に侵入した Al 量を原子吸光で測定した。その結果、極微量の Al が SiO_2 に侵入していた。その量は厚さおよび堆積パワーによる傾向は見られず、Al 重量で $0.7 \sim 1.9 \times 10^{-6} \text{ g}$ 、Al 換算膜厚で $0.16 \sim 0.44 \text{ Å}$ となり、膜厚測定には影響しない範囲の量であることがわかった。

3.2.2 膜厚換算方法

式(1)で密度を一定とすると、原子吸光で求めた平均膜厚 T_2 は次式より求められる。

$$T_2 = (W_2 / W_1) \times T_1 \quad (2)$$

ここで W_1 は精密天秤より求めた厚い膜の重量、 W_2 は原子吸光分析で求めた薄い膜の重量、 T_1 は触針式で測定した厚い膜の膜厚を示す。 W_1 、 T_1 は測定の結果、次の値となった。 $W_1 = 5.33 \times 10^{-2} \text{ g}$ 、 $T_1 = 1.235 \times 10^4 \text{ Å}$ 。

Fig. 4 は Al 膜重量 (W_2) とウェーハ内 5 点の平均膜厚 (T_1) の関係である。膜厚と膜重量は比例し、Al 膜

Fig. 5 X-ray fluorescence vs. Al film thickness: (○) measured by gravimetric method; (●) measured with a stylus profilometer.

密度に再現性があることがわかる。

3.3 検量線

Fig. 5 は Al 膜厚と蛍光 X 線強度の関係を示す。Al 膜厚は触針式によって測定した膜厚と原子吸光で求めた重量を換算した膜厚で、それぞれ記号 ●, ○ で示した。蛍光 X 線強度は膜厚の増加とともに大きな値となるが、5 μm 以上の膜厚で飽和し、臨界厚が 5 μm であることを示している。その時の強度は 1225 kcps となっている。これは、試料が十分厚い時の蛍光 X 線強度である。

4. 考 察

蛍光 X 線による膜厚測定では、一次 X 線によって発生した蛍光 X 線の膜自身による吸収と一次 X 線によって励起された他元素の X 線によって励起される強調効果⁹⁾を考慮する必要がある。

Fig. 5 から蛍光 X 線強度は Al 膜の増加とともに勾配が減衰し、Al 膜による X 線の吸収が起きていることがわかる。ここでは、初めに吸収があるときの検出される蛍光 X 線強度について考察し、吸収の影響ができる膜厚を見積もる。

蛍光 X 線強度の厚さによる変化を一次 X 線によって発生する蛍光 X 線強度と吸収効果のみにより求めると膜厚 t における強度 I_f は次式となる⁹⁾。

$$I_f = I_{\max} (1 - \exp(-\mu \rho t)) \quad (3)$$

ここで $I_{\max}$ は試料が十分厚い時の蛍光線強度であり、入射 X 線の強度、取り出し角およびみかけの質量吸収係に依存する。 ρ は試料の密度 (g/cm³)、 μ はみかけの質量吸収係数 (cm²/g) を表す。式(3)は膜が薄い時には次式となる。

Fig. 6 Relationship between thickness and $-\ln(1-I_f/I_{\max})$: (a) thin film; (b) thick film. (○) measured by gravimetric method, (●) measured with a stylus profilometer, (□) calculated by theoretical formula.

$$I_f = I_{\max} \mu \rho t \quad (4)$$

したがって、膜が薄い場合、蛍光 X 線強度は膜厚に比例する。

次に、測定結果に影響のする厚さを実験結果より求める。吸収を考慮した場合、式(3)は

$$-\ln(1-I_f/I_{\max}) = \mu \rho t \quad (5)$$

となり、 $-\ln(1-I_f/I_{\max})$ が膜厚 t に比例する。これに Fig. 5 に示した蛍光 X 線強度、膜厚および $I_{\max} = 1225$ kcps を代入すると、Fig. 6(a), (b) のようになる。 $\rho(\text{Al}) = 2.70$ g/cm³ として、Fig. 6(b) のグラフの傾きから $\mu = 2.60 \times 10^3$ cm²/g を得た。 $I_{\max}$, ρ , μ に前述の数値を入れて、バックグラウンドを補正すると式(5)は

$$t(\text{Å}) = -1.424 \times 10^4 \cdot \ln(1 - (I_f - 7.1)/1225) \quad (6)$$

となる。また、吸収を考慮しない場合、 μ は Fig. 6(a) の重量法より求めたグラフ (○) の傾きから $\mu = 2.84 \times 10^3$ cm²/g を得た。これは吸収を考慮した場合より大きな値となっているが、強調効果の影響と考える。 $I_{\max}$,

Table 2 Relative error of measured thickness with XRF

Thickness (Å)	Al XRF count (kcps)	Thickness (Å) by Formula (6)	Thickness (Å) by Formula (7)
100	16.1	105(+5.0%)	97(-3.0%)
300	35.1	329(+9.7%)	303(+1.0%)
1000	97.9	1097(+9.7%)	983(-1.7%)
1200	110.9	1267(+5.6%)	1123(-6.3%)
2000	170.3	2031(+1.6%)	1763(-11.9%)
3000	240.6	3012(-0.4%)	2530(-15.7%)
10000	623.0	9950(-0.5%)	6670(-33.3%)

ρ , μ に前述の数値を入れてバックグラウンドを補正する式(4)は同様に

$$t(\text{Å}) = 10.82(I_f - 7.1) \quad (7)$$

となる。ここで得られた μ を装置の入射角(65°)、取り出し角(45°)および一次X線($\text{RhL}\alpha$, $\text{L}\beta$)と特性X線($\text{AlK}\alpha$)の質量吸収係数を用いて求めると $2.78 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ となり、実験値と一致を示した。なお質量吸収係数に $\text{RhL}\alpha = 1.06 \times 10^3$, $\text{RhL}\beta = 9.20 \times 10^2$, $\text{AlK}\alpha = 4.25 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{g}$ を用いた¹⁰⁾。

吸収を考慮しなければならない膜厚はFig. 5より各膜厚における強度を比例内挿法によって求め、その強度を補正式(6), (7)に代入して計算した。その結果をTable 2に示す。Table 2より吸収の効果は2000 Å以上の膜厚で現れ、触針式で求めた膜厚を蛍光X線で測定すると相対誤差は最大で1.6%となる。したがって、吸収効果の補正式(6)は2000 Å以上の膜厚に適用できる。

次に、強調効果については実験による補正式についてのみ考察する。Fig. 6(a)に示したように膜厚1200 Å以下では $-\ln(1 - I_f/I_{\text{max}})$ の値が、式(5)から得られた直線(□)よりも大きいことがわかる。これは、蛍光X線による膜厚の測定値が式(5)から予想される値より大きいことを示し、シリカーアルミナ系¹¹⁾に見られる強調効果と同じである。強調効果は一次X線以外に、一次X線によって励起された他元素の特性X線によって蛍光X線が励起されるために生ずる。本実験ではAlの吸収端、SiK α 線の波長がそれぞれ7.951 Å, 7.126 Å¹²⁾で、SiK α 線の波長がAlの吸収端より短いために、一次X線以外に下地熱酸化膜および基板SiからのSiK α 線によってもAlK α 線が励起されるためである。

Fig. 7に膜厚500 Åまでの蛍光X線強度の膜厚依存性を示すが、この膜厚範囲内では前述の強調効果は認められるものの蛍光X線強度は膜厚に比例している。Al膜厚と蛍光X線強度の相関係数は0.99939となりWDS

Fig. 7 Calibration curve for small thickness.

による蛍光X線法は膜厚測定に適していると考えられる。この範囲内では、本実験より、膜厚 t は蛍光X線強度 I_f に対し、補正式(7)で表せる。また補正式(7)が誤差3.0%以内で適用できる膜厚はTable 2に示すように1000 Å以下である。膜厚が1000~2000 Åでは補正式(6), (7)より求めた膜厚は何れの場合にも誤差が大きくなる。これは、この膜厚の範囲内では、強調効果の影響が膜厚の増加とともに減少しているためである。

5. まとめ

蛍光X線分析法によりSi熱酸化膜1000 Å上のpure Alの膜厚測定を触針法と重量法と比較して検討した。触針式にはSloanの社製のDektak IIを、また重量法には原子吸光を用いた。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) Al膜厚が1000 Å以下では蛍光X線強度 I_f は、Al膜厚 t に比例し、 $t(\text{Å}) = a(I_f - B_g)$ で表せる。この近似式を使うと相対誤差は最大で3.0%となる。
- (2) 2000 Å~1.2 μm では、蛍光X線強度 I_f は、Al自身による吸収の影響がでて膜厚に比例しなくなるが、吸収の影響を考慮したときには、膜厚 t は $t(\text{Å}) = -a \cdot \ln(1 - (I_f - B_g)/I_{\text{max}})$ で表せ、このとき相対誤差は最大で1.6%となる。
- (3) 1000~2000 Åでは、膜厚の誤差は9.7%となる。

以上のことから50 Å~1.2 μm までの広範囲では、蛍光X線強度測定によって、Al膜厚が触針式段差法よりも繰り返し誤差の幅が小さく測定でき、特に500 Å以下の薄い領域でも測定が可能であることがわかった。

〔文 献〕

- 1) 舟木洋一: NIKKEI MICRODEVICES (1986) No. 12, 85.
- 2) 中嶋英晴, 濱嶋俊樹, 菅野幸保: 第33回応用物理学関連講演会 (1986) p. 503.
- 3) 名村 至, 秀島 修, 市川雅章, 倉橋敏男, 稲吉勝幸: 第33回応用物理学関連講演会 (1986) p. 503.
- 4) Sheldon C. P. Lim, Doug Ridly: Solid State Technology (1983) No. 2, 99.
- 5) 斉藤いほえ: 表面技術 40 (1989) 190.
- 6) Stephen Ernst, Chang-Ou Lee, and Jen-Jiang Lee: J. Electrochem. Soc. SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY 135 (1988) 2111.
- 7) 佐藤正雄: 表面技術 40 (1989) 220.
- 8) 日本学術振興会: 薄膜ハンドブック (1983) p. 405
- 9) Toshio Shiraiwa and Nobutatsu Fujino: Japanese Journal of Applied Physics 5 (1966) No. 10, 886.
- 10) Roger Theisen und Dieter Vollath: Table of X-Ray Mass Attenuation Coefficients (1967) p. 14.
- 11) 柴田和秀, 新井智也訳: 分析化学者のための X 線分光分析 (理学電機図書出版社, 1964) p. 221.
- 12) 東京天文台編纂: 理科年表 (1978) 物 p. 127.