マイクロ蛍光・回折 X 線分析
装置による微小部の結晶，応力
および元素の同時分析

山本直樹*

1. はじめに

高集積で高性能な ULSI を実現するうえで，その構成要素の微細化や立体化，電極・配線への高融点金属の応用などが重要な課題となっている。しかしながら微細化や立体化は構造を複雑にするため，応力集中個所が生じやすい。この集中応力は MOSFET などの電気的特性を悪くしたり，アルミニウム配線の断線 (Al 原子のマイグレーションによる) などを引き起こす。一方，高融点金属あるいは LSI 製造装置の部品に使われている Fe, Ni, Cu などの金属が LSI 製造プロセス中にシリコン基板内に取り込まれると，極微量でも pn 接合でのリーク電流を増大させる原因となる。したがって，応力や汚染元素の低減技術が信頼性の高い ULSI を開発するうえでの鍵となる。

問題となる応力や極微量の汚染元素はミクロン，あるいはそれ以下の微小領域に局在していると考えられる。したがって，これらの低減技術を開発するには，微小部でしかも高感度で応力や元素を検出し評価できる技術が必要となる。また，応力集中は構造起因によるため，複雑な構造を保ったままで評価する非破壊分析が望ましい。しかしながら，これらの要件を満たすのは非常に難しいため，実用可能な評価手段はこれまでほとんど無かった。本研究ではこれらの要件に対応できる評価法としてマイクロ X 線分析技術を取り上げ，その分析装置と応用技術の開発を行った。

その第 1 段階として分析探針である X 線ビーム微細化技

術を開発し，サブミクロン径の極微細ビームの形成に成功した。そして，この微細ビームを用いた局所応力と極微量の汚染元素を非破壊で分析するためのマイクロ蛍光・回折 X 線分析装置 (μ -FDX: Fluorescent and Diffracted X-ray Spectrometer) とその応用技術を開発した。ここでは，微細 X 線ビーム形成法と μ -FDX 装置について述べるとともに，ULSI への応用例を示す。

2. 微細 X 線ビーム形成法と μ -FDX の構成

μ -FDX の開発ではディープサブミクロン域の X 線分析が可能な装置とすることを目的としている。装置構成を図 1 に示す。この装置は，微小試料に対して，特性 X 線を利用した角度分散型と連続 X 線を用いるエネルギー分散型の両 X 線回折測定法を適用できる。そしてこれらの測定により，結晶解析を行うとともに格子歪や応力を求める。また，X 線回折とともに蛍光 X 線分析を同時に行えるため，結晶や応力を解析した部分の微量元素を同時に分析できる。以下に装置の鍵である微細 X 線ビーム形成機構と X 線源について述べる。

(1) 微細 X 線ビーム形成用ガラスキャピラリ

微細 X 線ビームを形成する方法は古くから各種提案されているが⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾，本格的な技術開発が行われるようになったのは 1980 年代の後半になってからである。ここではこれらの方法の中でキャピラリ方式を採用した。キャピラリは XLP (X-ray Light Pipe) と呼ばれ[†]，表 1 に示すように，入射してきた X 線を管内壁で全反射させ，収束させながら目的の試料位置に導く。本研究では，キャピラリ材料にガラスを用い，表の中の No. 1 ないし No. 3 の断面構造を持つ XLP を開発した^{††}。そして最も微細な X 線ビームは回転放物面断面の XLP で，その X 線出射端から 2 mm の位置で得られ，その径は 0.8 μm であった。このビーム形成に用いた回転放物面断面構造型 XLP の寸法は，X 線入射端径が 10～30 μm ，出射端が 1～5 μm そして長さが約 250 mm である。

(2) 微小焦点薄膜透過型 X 線発生装置

X 線ビームを微細化すると試料に入射する X 線光子数が急激に少なくなるため，試料から出てくる X 線の輝度が急激に低下する。このため微細 X 線ビームの研究では，高輝度線源であるシンクロトロン放射光を用いるのが一般的である。しかし，X 線回折に用いる硬 X 線の場合，放射光設備が巨大になり一般の実験室に設置するのが難しくなる。本研究では一般の実験室や LSI などの開発あるいは製造現場での適用を前提としているため放射光を利用せず，XLP に適した X 線発生装置を作製し，高輝度の X 線ビームを形成した。

X 線発生装置の焦点で発生した X 線は発散して放射される。したがって放射された X 線を効率良く XLP に取り込むためには X 線発生部と XLP 入射端の間の距離は可能な限り

* (株)日立製作所中央研究所 ULSI 研究部主任研究員
(〒185 国分寺市東恋ヶ窪1-280)

Simultaneous Analysis of Crystal Structure, stress and Contamination at micro Region by Fluorescent and Diffracted X-ray Spectrometer; Naoki Yamamoto (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

Keywords: micro X-ray beam, μ fluorescent and diffracted X-ray Spectrometer, stress, contamination, crystal structure, ultra large scale integration (ULSI), glass capillary, X-ray light pipe, micro-focus X-ray generator, strain

1994年11月23日受理

† 筆者は，本方式が提案された当初に用いられていた呼び名 XLP を用いているが XWG (X-ray Wave Guide) または XGT (X-ray Guide Tube) と呼ぶ場合もある。

†† ガラスキャピラリを用いた微細 X 線ビーム形成技術は，堀場製作所との共同開発による。

表1 X線集光用キャピラリ(XLP: X-ray Light Pipe)の断面構造.

1	直管型	
2	テーパ型 (トランペット)	
3	回転放物面型	
4	回転楕円体型	
5	タンデム型	

短くするのが望ましい。

μ -FDXの開発当初、高輝度のX線が得られることで知られている回転対陰極型X線発生装置を用いた(最大管電圧60 kV, 電流300 mA)。この発生装置では、対陰極回転に伴う機械振動が微小部測定における大きな障害となった。またX線発生部(焦点)からXLP入射端までの距離が離れるため、XLPに取り込めるX線量が極端に少なくなるという欠点があった。そこで、これらの欠点の無い発生機として、薄膜X線発生装置を開発した。X線発生装置の真空室と大気を仕切るBe窓にX線発生用ターゲット金属を蒸着し、そこに直接電子線を照射することにより大気側にX線を放射させる。この発生装置では、図1に示したようにX線発生部とXLPの入射端距離を1.5 mmまで近接させることができるとともに機械振動が発生する部分をほとんど無くした。電子線を絞ることによりX線発生部面積を約3 μm 径まで微細化した。最大管電圧と電流は100 kVで0.2 mAである。この発生装置により、ビームの輝度を回転対陰極X線発生装置を用いた場合の約800倍に高めることができた。これは発生したX線のXLPへの取り込み効率が約 10^5 倍向上したためである[†]。

3. 評価法

(1) 応力・歪解析技術

$\sin^2 \psi$ 法は古くから研究され、機械、鉄鋼、その他あらゆる分野で用いられており、X線応力測定法の代名詞のようになっている。しかし、この方法はLSIのマイクロ領域の評価には適していない。特に、 μ -FDXのようにX線プローブ径がミクロンメートル程度まで微細化されてくると、この方法の前提である次の条件が満たされなくなる。

[†] この高輝度化にはXLPの形状改善の効果も含まれている。

図1 マイクロ蛍光・回折X線分析装置(μ -FDX)。

試料の基本条件：ランダムな方位を有する多結晶体で、X線照射領域内に十分な数(約1000個程度以上が望ましい)の結晶粒が存在すること。

LSIの電極・配線に用いられるアルミニウム薄膜の結晶粒径は2~5 μm であり、また高融点金属系配線でも、その結晶粒径は0.05~0.5 μm である。これらの場合はX線照射領域に1個あるいは数個の結晶粒が存在するにすぎず、単結晶の解析条件に似た状況になる。

このため、ここでは $\sin^2 \psi$ 法を取り扱わず、以下に述べる方法によりULSIの局所歪を評価するにとどめた。

歪はX線回折測定により求められた特定結晶面の格子面間隔(d_x)の無歪状態あるいは測定者が基準として定めた格子面間隔(d_0)からの変化率($(d_x - d_0)/d_0$)として求める^{††}。格子面間隔測定には、エネルギー分散法を適用した。

エネルギー分散法では、 θ を一定とし、入射X線(連続X線)のエネルギーを変数とする。すなわち、X線光学系を固定して測定するため、波長分散法のような機械的回転動作(θ 可変機構)により生じる測定誤差を排除できる。これは、微細X線ビームを用いた局所歪解析には重要な要件である。また本方法では、図2に示したように、X線ビームが通過した領域にある各層の格子面間隔を一度に求めることができる特長がある。

エネルギー分散法による歪測定では、回折X線エネルギーの変化率($\Delta E/E$)が格子歪に等しくなる。したがって、歪を高精度で測定するには分母の回折X線エネルギーが大きくなるように光学系を設定する必要がある。すなわち、ブラッグの回折式からわかるようにX線の入射角 θ を低角に設定する。また、エネルギー分散法ではX線照射角 θ は任意

^{††} 次章の応用例で示す歪は、X線照射ビームと検出器の光学配置の関係より、試料面にはほぼ垂直方向の歪成分である。

に選ぶことができるが、精度良く格子定数を求めるには正確な θ 値がわかっている必要がある[†]。LSIでは、好都合なことに検出X線エネルギーのスペクトル中に、被測定材料からの回折X線エネルギーとSi基板からの回折X線のエネルギー・ピークが同時に観測される(後述の図3参照)。Si単結晶の格子面間隔は高精度で求められており、その値を用いることにより正確な θ を得ることができる。ここでは、 θ 決定にはSiの(400)格子面間隔からの回折X線を用いた。次に、微小歪を測定するには、 $\Delta E/E$ が歪と等価であることより回折X線のエネルギーの微小変動を高感度で検出する必要がある。すなわち、エネルギー分散法による歪測定では、その検出限界はエネルギー・ピーク値の読取り精度で決まる。開発装置では、エネルギー読み取り精度0.048 aJ(0.3 eV)を達成した。この値は、回折X線のエネルギーを4.8 fJ(30 keV)になるように θ を設定した場合、格子歪測定限界 10^{-5} になる。なお、検出器は半導体検出器(SSD: Solid State Detector)であり、そのエネルギー分解能は32 aJ(200 eV)である。

(2) 元素分析

元素分析には蛍光X線分析法を用いた。この分析法のなかで全反射蛍光X線分析法は古くから知られており、試料表面近傍に存在する極微量の元素を分析できる。最近、シリコンウエハ(ウエハ入荷検査あるいはパターンの無いプロセスQC用ウエハなど)の表面汚染元素分析法として脚光をあびており、 $10^{13} \sim 10^{16}$ 個/ m^2 の元素検出限界を有する高感度蛍光X線分析装置が実用化されている。この分析法はすでに良く知られているのでここでは説明を省略する。

各種材料に対するX線の全反射臨界角は 0.1° 程度である。したがって、 $0.8 \mu m$ 径の微細X線ビームでも、試料面上のX線照射領域は入射方向に0.5 mm程度まで拡がる(ただし、それと直角方向の照射領域幅はビーム径と同じである)。このようにミリメートル程度まで拡がると、実際のLSIパターンより照射領域が大きくなるため全反射法は適用できなくなる。適用できるX線照射領域の拡がり長さは、プロセスTEG(Test Element Group)パターンを念頭に置いた場合でも、 $10 \mu m$ 程度が限界と考えられる。このため、実験では試料

へのX線ビーム入射角を $7^\circ \sim 17^\circ$ に設定した。この時の試料面上のX線照射領域の長さは、 $3 \sim 7 \mu m$ である。この入射角範囲は、エネルギー分散型X線回折法でSi(400)格子面の回折X線エネルギーを2.4~5.3 fJ(15~33 keV)に設定したことになる。また、この範囲は、XLPから放射されるX線ビームの輝度が最も高くなるエネルギー範囲であり、精度良く入射角を決定できるため、微小歪の測定にも適している。

4. 測定結果

(1) W微結晶によるX線回折測定限界の検討

X線回折測定限界を明らかにするため、図3(a)に示す $1 \mu m$ 径のコンタクト孔内に約 $0.5 \mu m$ 径のW結晶粒が1個だけ成長した試料を用い、このW結晶粒に $0.8 \mu m$ 径のX線ビームを照射してエネルギー分散型X線回折測定を行った。測定にはX線発生装置のBe薄膜窓にMoが蒸着されたターゲットを用いた。これは対象物がWであるため、X線源にWを用いるとその特性X線が試料から放射されたWの蛍光X線に重畳するためである。図3(b)に、そのとき得られたX線のエネルギースペクトルを示す。スペクトルは数本のピークと広い範囲のエネルギーを持つ散乱X線(バックグラウンド)で構成されている。試料を構成する元素はX線が照射されると固有のエネルギーの蛍光X線を発する。ピークスペクトルのうち、回折X線と蛍光X線は試料を少し回転してみるにより識別できる。試料を回転したときにピークエネルギー値が変化するのが回折X線であり、変化しないのが蛍光X線である。図にはW結晶粒からの蛍光X線($L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$)、基板からのSi-K α そしてX線発生機のターゲット材からのMo-K α , K β が検出されている。回折X線の主なものは基板Siの(400)面からの回折ピークである。この回折X線のピークエネルギー値よりSi表面に照射している1次X線の入射角 θ は 11.16° となる。この入射角度を用いて他のピークを解析すると、図で斜線を付したピークがW結晶粒のW(110)回折X線であることがわかる。こ

図2 多層構造とエネルギー分散型X線回折法。

図3 約 $0.5 \mu m$ 径の結晶粒からのX線エネルギースペクトル。(a)コンタクト孔内に成長させたW結晶粒。(b)検出X線のエネルギースペクトル。

[†] 歪測定では、エネルギーの変化率だけを求めるため、 θ は未知でよい。

のピークの X 線エネルギーをガウシアンフィッティングにより求めると 0.2220 nm の格子面間隔となる。

図 3(a) の W 結晶粒は半値幅 0.8 μm 径の X 線ビーム内に完全に包含されている。したがって、同図(b)の W(110) ピークは 1 個の W 結晶粒全体から回折した X 線であることがわかる。これより、W の回折 X 線の輝度と散乱 X 線の比および SEM 写真より求めた W 結晶粒の大きさを用いて、開発装置で X 線回折測定が可能な最小試料大きさ、約 $\phi 0.3 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ が得られた。

(2) Al 配線内の歪評価

(ヒロックおよびボイドと Al 配線内歪の関係)

Al 配線幅および配線間隔の微細化に伴い、ヒロック (Al 結晶粒の異常成長) やボイド (Al 結晶粒の欠け) による配線間短絡、断線が ULSI の信頼性を低下させる要因になってきた。このため、ULSI では、これらの発生を抑制できる技術の開発が重要な課題となっている。いずれの現象も Al 原子の移動により生じると考えられ、原子を移動させる力として応力が予測される。そこで、応力により発生する配線の Al 層内歪とヒロックおよびボイドの関係を明らかにすることを目的として以下の測定を行った。

測定は図 4 の構造を持つ試料群について行った。測定には、配線幅と間隔の繰返しピッチをパラメータとした断線評価用素子を用いた。X 線は同図の (b) に示すように配線横方向から 11.5° の入射角で照射した。この場合、X 線照射領域には同一幅の配線が数本含まれるため、測定される歪はこれから複数本の平均値である。

各試料に発生したヒロックやボイドは、SEM および光学顕微鏡により観察した。これらの発生頻度は配線 1 本の単位長さ当りの数で表現した。種々の配線内歪を持つ試料について整理し、図 5 に示す配線内歪 (試料面垂直成分) とヒロック発生頻度およびボイド発生頻度の関係を得た。図より歪-ヒロック特性と歪-ボイド特性の間に相関があることがわかる。すなわち、図のヒロックが発生しやすい歪 (圧縮歪) 域にある配線では、ボイドが発生しにくい。これと反対に、ボイドが生じやすい歪 (引張歪) 域では、ほとんどヒロックが発生しない。この結果をモデル化すると図 6 のようになる。引張

応力を持つ絶縁膜が被覆され、Al 層が上下左右から押しつぶされる場合は、体積収縮量に対応したヒロックが応力の最も高い配線側壁近傍から成長する。一方、圧縮応力を持つ被覆膜の場合、上下層により Al 層が膜厚方向に引っ張られて Al が存在しえる空間体積が拡大する。その空間を配線 Al で満たせない場合は不足分がボイドとして現れる。したがって、ヒロックとボイドは現れる状態は異なるが、外力により引き起こされる Al 原子移動という点で同一の現象であることがわかる。上記の測定結果では、ヒロックとボイドの発生頻度の少ない歪域は、 $(0 \sim -2) \times 10^{-3}$ の圧縮歪側に偏っている。この原因は現在のところ明らかでないが、この歪域に Al 層内歪が収まるようにプロセスおよび配線構造を設計することにより、ヒロックやボイドが少なく、信頼性の高い配線が得られることがわかる。

(3) 素子端部における歪と汚染元素の偏析

重金属汚染は極微量でも接合リークを生じ、ULSI の特性を劣化させる。問題となる汚染元素は 10^{13} 個/ m^2 前後のオーダーと言われており、非常に微量なため検出技術そのものが開発段階にある。

本研究で開発した μ -FDX は、元来この分野への応用を目的としたものである。そこで、LSI の素子間分離用シリコン酸化膜パターン部 (LOCOS) 近傍で歪と元素を同時に測定することを目的として、X 線入射角を 7° に設定した。これは全反射条件より高角度なので、X 線が試料内に侵入するため散乱 X 線によるバックグランドスペクトルの増大が心配された。このため、種々の研磨法および洗浄法を加えられた Si ウェハを入手し、その表面の汚染分析を行った。その中から典型的な汚染元素スペクトル例を図 7 の (a) に示す。Ca, Fe, Ni, Cr, Ti, その他の微量汚染元素が残存しているのがわかる。特に Fe, Ni が多い。この表面汚染元素量は μ -FDX 用の検量線が現在のところ完備していないため決定できない。しかしながら、X 線入射角 7° でもウェハ表面の極微量元素検出の可能性があることが明らかになった。なお、図中の Cu および Zn のスペクトルは X 線照射系から放射されたものである (現在は装置改良を加え、除去できている)。

次に 1 mm $\times$ 1 mm 面積を有する n^+ /p 接合ダイオードの

図 4 試料構造と X 線照射方向。
(a) 試料断面構造。
(b) Al 配線パターン。

図 5 Al 配線内の歪とヒロックおよびボイド発生頻度の関係。

図 6 ヒロックとボイドの発生モデル。
(a) 被覆絶縁膜：引張応力。
(b) 被覆絶縁膜：圧縮応力。

図7 ウェハ表面蛍光 X 線分析スペクトル。
(a) 研磨実験ウェハ(洗浄不十分)。(b) 接合ダイオード(LOCOS 端部)。

図8 LOCOS 端近傍における歪と汚染元素の分布。

LOCOS 端近傍における歪と Si 基板内汚染元素の関係について分析を行った。なお、以下で述べる内容は正常な接合より 2 桁程度リーク電流が多い n^+/p 接合ダイオードについての測定結果である。

ダイオードの中心部に X 線を照射したとき得られた X 線のエネルギースペクトルを図 7 (b) に示した。同図(a)の LSI プロセスを経る前のウェハのスペクトルと比較すると、汚染元素が全体的に少ないのに気づく。ただし、この測定より Fe と Ni が汚染元素として存在することが明らかになった。このため、両元素に着目して、その面内分布と歪分布の関係を評価した。なお、スペクトル図に見られる Mn は Al 製試料ホルダに含有しているものである。

LOCOS 端部の歪を求めるために必要となる基準格子間隔はチップ内のスクライブライン部で Si 基板が露出した領域の Si(400) 格子間隔を用いた。歪と元素の同時分析結果を図 8 に示す。 n^+/p 接合ダイオードの LOCOS 端からの Si 基板内歪分布と不純物として検出された Fe, Ni の分布の間には明らかに相関がある。この結果は従来から一般的に考えられていた歪場への微量元素の偏析モデルの正しさを立証したものである。

5. ま と め

回転放物面断面形状を有するガラスキャピラリーを作製し、 $0.8 \mu\text{m}$ 径の微細 X 線ビームを形成した。そしてこのビームを用いて、ULSI の極微小部の結晶や応力と極微量の元素を分析するマイクロ蛍光・回折 X 線分析装置を開発した。エネルギー分散型 X 線回折測定と蛍光 X 線分析を同時に行うことにより、素子間分離酸化膜端部近傍の Si 基板内歪と汚染元素の分布を求め、汚染元素は高歪場に偏析することを示した。また、ULSI 用 Al 配線ヒロックとボイドはともに配線内の応力により生じることを明らかにした。

現在、 $0.8 \mu\text{m}$ 径の X 線ビームが達成されているが、各半導体メーカーでは、 $0.1 \mu\text{m}$ 設計技術を用いた ULSI の研究開発がすでに進められている。ULSI を分析対象にする場合、少なくともこの技術動向に対応して X 線ビームを微細化することが望まれる。最近、 $0.1 \mu\text{m}$ 径の X 線ビームをキャピラリーで形成したという報告がある⁽⁶⁾。この報告は分析装置としての実績は無いが、この技術をさらに発展させ、近い将来、ULSI の微細化に即したマイクロ X 線分析技術が実現されると予測される。なお、欧米における X 線ビームの微細化技術の動向は、本報告のキャピラリー方式とゾーンプレート方式が主流になりつつある^{(7)†}。

文 献

- (1) P. Kirkpatrik and A. V. Baze: J. Opt. Soc. Am., **38**(1987), 766.
- (2) A. V. Baez: J. Opt. Soc. Am., **38**(1952), 756.
- (3) Von Ilans Wolter: Annalen der Physik, **10**(1952), 286.
- (4) V. E. Cosslett and W. C. Nixon: x-ray Microscopy, Cambridge Univ. Press, (1960), Chap. 4-5.
- (5) R. V. Pound and G. A. Rebka: Phys. Rev., **3**(1959), 439.
- (6) D. H. Bilderback, S. A. Hoffman and D. J. Thiel; Science, **263**(1994), 201.
- (7) 平井康晴, 宮尾正信, 川戸清爾, 水木純一郎, 米山 治: 応用物理, **63**(1994), 408.

† SRI '94, Workshop Proceedings of X-ray Microbeam Techniques and Applications, Stony Brook Union, July, 17, (1994).