

X線散乱法による先端薄膜材料の構造評価に関する調査研究

白澤徹郎*

(2017年3月6日受理)

A survey on X-ray scattering techniques for structural characterization of advanced thin films

Tetsuroh SHIRASAWA

Abstract

Metrology requirements are driven by advancement of industrial material and its processing technology. Research in the electronics industry has focused on reducing the thickness of thin films in the device components, integrating 3D structures with ever decreasing dimensions into the device architecture, and utilizing emerging materials for novel devices such as atomically thin materials. Such research relies on highly-reliable analytical techniques which can measure structures of objects with a desired length scale and dimension. One potential candidate is X-ray scattering, since this method is nondestructive and the obtained data are traceable to the standard unit of length. This report focuses on the following X-ray scattering techniques: X-ray reflectivity (XRR) for density and thickness of thin films, X-ray crystal truncation rod scattering (CTR) for atomic structure at interfacial region, and critical dimension X-ray small angle scattering (CD-SAXS) for 3D shape of nano-structure. The principles and characteristics are reviewed, and the problems and prospects for practical applications are discussed.

1. はじめに

薄膜は、エレクトロニクスやエネルギーなどの様々な産業分野で利用され、現代の生活に欠くことのできない材料である。それら分野における共通テーマである機器の小型化と高効率化が進められるなか、薄膜材料の需要は年々増加しており、その市場規模は年平均成長率3%と、今後のさらなる成長が期待されている¹⁾。その成長に大きな影響を与えているのは、市場規模が最も大きい半導体産業における微細化トレンドといってよいだろう。

半導体集積回路の微細化技術や関連する薄膜形成技術の進歩の速さは驚異的であり、1チップに集積されるトランジスタの数がおよそ18ヶ月で倍増するというパー

ス(Mooreの法則)で高集積化が進められてきた。2016年では電界効果トランジスタ(field-effect transistor: FET)の配線は10nm線幅プロセスで作られている。この際、デバイス内の電氣的性質を一定にしたまま寸法を縮小(スケーリング則²⁾)すると、SiO₂ゲート絶縁膜の等価換算膜厚は約1nmまで極薄化する。2020年には5nmプロセスに移行する予測もある一方で、国際半導体技術ロードマップによると³⁾、2021年にはMooreの法則は崩れると予測されている。これは、5nmプロセスでは、ゲート絶縁膜の極薄化に伴うチャネルからゲートへのリーク電流や、短距離化によってソース・ドレイン間の電界が干渉して制御性が低下する短チャネル効果などの問題が顕著になり、従来の2次元的な素子構造であるプレナー型FETが物理限界に達するためである。この問題を克服するために、フィン型FET(FinFET)に代表される素子構造の立体化が新しいトレンドになって

*物質計測標準研究部門ナノ構造化材料評価研究グループ

いる。さらに、新しい材料や動作原理の探索も同時に進められている。

このような微細構造の革新とともに、開発される新物質や新材料に応じて必要とされる計測技術も多様化する。図1に先端薄膜材料の例を示す。(a)に示すような極薄化したゲート絶縁膜においては1 nm スケールの積層膜や界面層の厚さ計測が求められている。(b)に示すような、次世代材料として期待されるグラフェンのような原子層物質や、トポロジカル物質表面（2016年ノーベル物理学賞は物質におけるトポロジーの研究に授与）においては、原子スケールの界面計測が必要である。また、(c)に示すようなFinFETなどの3次元素子構造の評価にはシングル nm スケールでの立体構造計測が求められる。しかしこれら構造計測技術は、“Metrology Difficult Challenges”とみなされているように³⁾、未だ整備されていない。

本稿では、先端薄膜材料の非破壊的な構造計測法として有力視されている X 線散乱法に関する調査結果を報告する。膜厚計測法である X 線反射率 (X-ray reflectivity: XRR) 法、表面・界面構造の原子スケール計測法である X 線 CTR (crystal truncation rod) 散乱法、および立体構造計測法である測長 X 線小角散乱 (critical dimension small angle X-ray scattering: CD-SAXS) 法に注目し、2章ではこれら X 線散乱法とその他の構造計測法との比較を行う。3章では、これら X 線散乱法の原理および特徴を述べ、産業利用に向けた現状と課題について議論する。

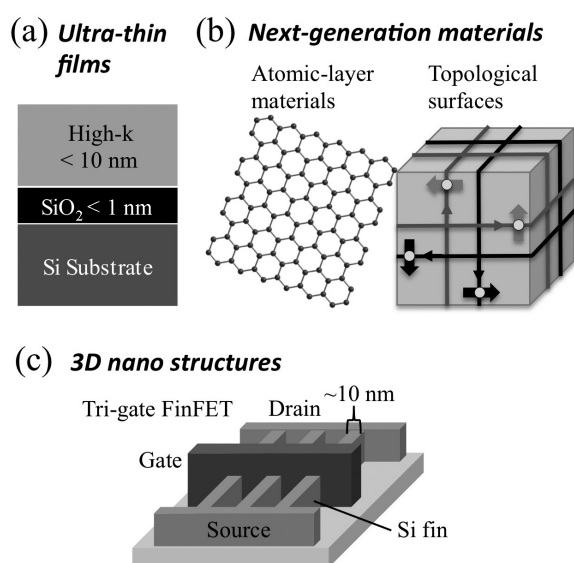


図1 先端薄膜材料。

2. 先端薄膜材料の計測法

2.1 薄膜の膜厚計測法

よく用いられる膜厚計測法を表1に示す⁴⁾。これらのうち、X線CTR散乱法以外の計測法を対象とした、Si上の膜厚8 nm以下の数種類のSiO₂膜の膜厚計測に関する国際パイロットスタディが11カ国の参加により行われた (CCQM P-38)^{4),5)}。この結果もふまえて各計測法の特徴を述べる。

二次イオン質量分析 (secondary ion mass spectrometry: SIMS) は、イオンビーム (一次イオン) を試料表面に照射し、一次イオンとの衝突により試料表面から発生した脱離イオン (二次イオン) を質量分析計で検出することで、深さ方向の元素分析を行う方法である。二次イオン発生効率が一次イオンの種類と試料の組成に大きく依存することや、一次イオン照射による表面の帯電効果による、二次イオン発生効率の非線形性のために、膜厚10 nm以下の極薄膜の計測にはやや精度不足である。また、破壊的分析法という原理的な制約がある。エリプソメトリー (Ellipsometry) は試料への入射光と試料からの反射光の偏光状態を測定することで簡便に膜厚評価できる方法として広く産業利用されている。原理的には0.1 nm-1 nmの精度で評価が可能であるが、バルク試料の光学データを参照するため、得られる膜厚値は解析モデルに依存する。また、バルク試料の光学データを適用できない多層膜の評価は極めて困難である。イオン散乱法であるラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford backscattering spectrometry: RBS) および中エネルギーイオン散乱分光法 (medium energy ion scattering spectroscopy: MEIS) は、イオンビームを試料に照射して、後方散乱されるイオンのスペクトルおよび散乱角分布を測定する散乱分光法である。理論計算により0.1 nm-1 nmの精度で膜厚を評価できるが、単位面積あたりの原子数を基準として膜厚評価する相対計測法である。透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope: TEM) 法は、薄片化した試料に電子線を入射して透過した電子線の強度を測定することで0.1 nmの精度で薄膜断面を直接観察できるが、薄片化による試料損傷の影響が不確かさとしてつきまとう。

これらの計測法に対し、XRR法^{6),7)}とX線CTR散乱法^{8),9)}は、X線波長から単位変換無しに膜厚値を得られる絶対計測法である強みがある。XRR法は0.1 nmの精度で膜厚評価できる。X線CTR散乱法は測定対象が結晶性試料に限定されることや、放射光X線のような高輝度線源が必要という制約があるが、10⁻² nm-10⁻³

nm という極めて高い精度で構造評価できる。

2.2 ナノ構造体の寸法計測法

ナノ構造体の寸法計測法を表2に示す。半導体デバイスの製造工程において、プロセス条件の最適化とその維持管理のために、回路パターンにおける寸法の許容限界（限界寸法（critical dimension, CD））の計測が求められている。OCD（optical critical dimension）^{10)~12)}は白色光の回折スペクトルから寸法を評価する方法であり、1次元構造の線幅測定によく用いられているが、次世代の3次元素子構造を、次世代半導体デバイスにおいて要求される精度1 nm-0.1 nmで評価するのは光の回折限界のため困難である。CD-SEM（critical dimension scanning electron microscope、または測長SEM）^{13)~15)}は半導体上の微細パターンの寸法計測に特化したSEMであり、1次元構造だけではなく複雑な2次元パターンを可視化する汎用計測法として利用されている。しかし、立体障害の影響で奥まった構造の観察が困難であることや、内部構造を観察できない欠点がある。また、汎用装置で1 nm以上の精度を出すのは難しい。走査型トンネル顕微鏡を用いたCD-SPM（critical dimension scanning probe microscope）¹⁶⁾は0.01 nm-0.1 nmの精度で表面形状を直接観察できるが、視野が狭く広範囲の測定に長時間を要

するため、迅速評価が求められるインライン計測への応用を足踏みさせている。また、探針形状に依存する立体障害の影響のため、アスペクト比の大きな構造の計測は難しい。

CD-SAXSはX線小角散乱（SAXS）による限界寸法計測法である^{17)~27)}。他のX線散乱法と同様に、X線波長から単位変換無しに寸法評価できる絶対計測法である。放射光X線などの高輝度線源を用いれば1 nmより高い精度で3次元的な寸法計測が可能であり、表面形状だけでなく内部構造も評価できる。適度な視野（0.01 mm-1 mm）の平均情報が迅速に得られるため、半導体プロセス現場での次世代インライン計測法として期待されている。

3. 先端薄膜材料のX線散乱を用いた構造計測法

図2に、XRR測定、X線CTR散乱測定、およびSAXS測定の概略図を示す。XRR法では、入射X線の視射角 α を変化させながら鏡面反射X線の強度プロファイルを測定する。X線CTR散乱法では、視射角 α や方位角 ϕ を変化させながら、鏡面反射X線や非鏡面反射X線の強度プロファイルを測定する。SAXS法では、ナノ構造からの透過散乱X線分布を測定する。最近では、

表1 代表的な膜厚計測法

膜厚計測法	トレーサビリティ	主な不確かさ要因	精度 /nm	計測対象
SIMS	標準物質	表面層のスパッタリング非線形性	1	結晶、非晶質
Ellipsometry	光学特性	光学モデル、表面汚染層	1	結晶、非晶質
RBS	ラザフォード散乱断面積、入射粒子数、検出器立体角	入射粒子数、検出器立体角、表面汚染層	0.1-1	結晶、非晶質
MEIS	計算阻止能	阻止能、表面汚染層	0.1-1	結晶、非晶質、深さ数10 nmまで
TEM	格子長	界面の定義、試料薄片化	0.1	結晶、非晶質
XRR	X線波長	表面汚染層	1-0.1	結晶、非晶質
CTR	X線波長	試料均質性	0.01-0.001	結晶

表2 代表的な寸法計測法

寸法計測法	トレーサビリティ	主な不確かさ要因	精度 /nm	計測対象
OCD	光波長、光学特性	光学モデル	1-10	結晶、非晶質
CD-SEM	光波長または標準物質	試料帯電、像シャープネス	1-10	結晶、非晶質
CD-SPM	光波長または標準物質	試料位置ドリフト、探針形状	0.01-0.1	結晶、非晶質、最表面
CD-SAXS	X線波長	試料均質性	1	結晶、非晶質、内部構造

位置敏感型 2 次元検出器を用いた同時測定が主流である。いずれの方法においても、散乱 X 線強度分布の解析により、X 線照射領域における平均的な構造情報が得られる。よく用いられる X 線のエネルギーは 10 keV 程度（X 線波長は 0.1 nm 程度であり、その逆数である X 線波数は 10 nm^{-1} 程度）である。

一般的に、異なる散乱ベクトル q （図 2 (a) の挿入図を参照）の散乱 X 線を測定することは、異なる空間分解能で試料を観察することに対応する²⁸⁾。図 2 に示すように、これら 3 つの方法では散乱角 2θ の範囲や測定配置が異なるため、測定する q の範囲は異なる。XRR 法では鏡面反射 X 線のみを測定するため、 q の方向は表面に垂直な方向 (z 方向) に限られ、 z 方向だけの情報が得られる。その精度は q の逆数に比例し、1 nm から 0.1 nm のオーダーになる。X 線 CTR 散乱法では、鏡面反射 X 線だけでなく非鏡面反射 X 線も測定することで、 z 方向だけでなく面内方向の情報が得られる。その精度は 0.01 nm から 0.001 nm のオーダーである。SAXS 法では入射 X 線の方向に投影した情報が得られ、その精度は 10 nm から 1 nm のオーダーになる。

以下に、各手法の詳細について述べる。

3.1 X 線反射率法 (XRR 法)

3.1.1 XRR 法の原理

薄膜試料からの XRR プロファイルの例を図 3 に示す。X 線をごく浅い視射角 α で物質表面に照射すると、物質の X 線に対する屈折率 n は 1 よりわずかに小さいため、X 線の全反射が生じる。全反射臨界角 α_c は Snell の法則 $\cos \alpha_c = n$ より与えられ、X 線波長が 0.1 nm のとき、 0.1° オーダーの値になる。 n は物質の電子密度に依存するため、 α_c から薄膜の電子密度を推定できる^{6), 7)}。

さらに視射角を大きくしていくと入射 X 線は試料内

部まで進入し、薄膜の表面や薄膜と基板との界面で反射した X 線が互いに干渉し、XRR プロファイルに強度振動が現れる (Kiessig フリンジ²⁹⁾)。Kiessig フリンジの周期は膜厚が厚いほど小さくなり、振動振幅は薄膜と基板の電子密度のコントラストが大きいほど大きくなる。X 線反射強度は X 線視射角の概ね 4 乗に比例して減衰する。減衰の仕方は表面や界面の粗さに依存し、表面粗さが大きいほど強度減衰が速くなり、界面粗さが大きいほど振動振幅の減衰が速くなる。

XRR プロファイルの定量解析により、薄膜や多層膜の各層の厚さ、膜密度、表面粗さ、界面粗さの情報が得られる。観察される反射 X 線は薄膜および基板を構成する各原子からの X 線散乱の総和である。このため解析では、薄膜の厚さ、薄膜および基板の構成元素とその密度、および表面粗さと界面粗さを変数とし、モデル計算した XRR プロファイルを実験データにフィッティングすることで、これら変数の最適値が得られる。XRR の計算では、図 2 のモデル図に示す単純な 1 回散乱ではなく、各層間の多重散乱を考慮する必要がある。多重散乱の効果は反射率が大きい（概ね 10^{-4} 以上）ときに顕著になる。X 線反射率の計算には、各層間における反射と屈折を考慮した Parratt の式が用いられる^{7), 30)}。

XRR 測定では、X 線視射角がゼロ付近で精密に角度制御する必要があるため、平行性の高い X 線ビームが必要になる。また、観測される Kiessig フリンジが X 線源の波長広がりや角度発散によってぼけないように、単色化および平行化する必要がある。また、X 線視射角が小さいため試料表面上の X 線照射領域が大きくなり、照射領域における薄膜の均質性や試料の平面形状が不確かさを大きくするため、幅の狭い X 線ビームが好ましい。回折計には試料と検出器それぞれの回転軸、および試料位置調整用の回転および並進機構を備えた、2 軸ないし

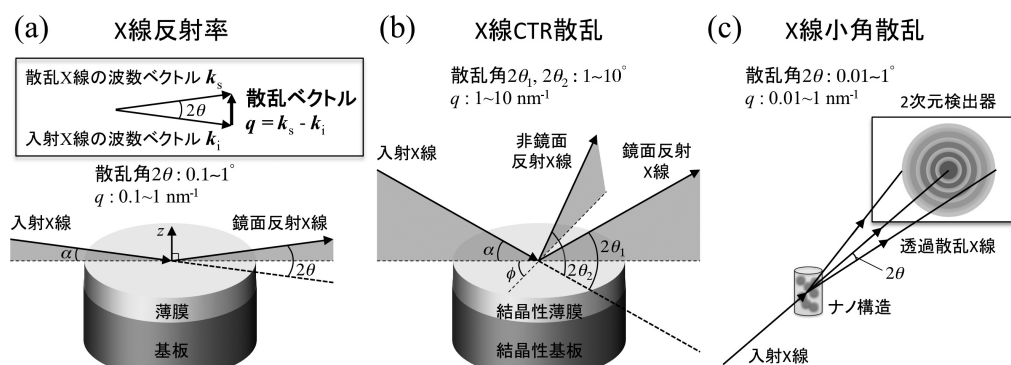


図 2 X 線散乱測定の概略図。

(a) XRR 測定. (b) X 線 CTR 散乱測定. (c) SAXS 測定.

多軸 X 線回折計を用いるのが一般的である。回転精度は特別な高分解測定でなければ 10^{-30} 程度で十分である。角度はゴニオメーターのロータリーエンコーダーで評価される。産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) では、角度の自己校正機能付きゴニオメーターと試料平面形状評価装置を備えた、トレーサブル X 線反射率測定装置が開発されている^{31), 32)}。

3. 1. 2. XRR法による膜厚評価の国際比較とISO標準化

XRR 法は、比較的簡便な測定と解析で高精度に膜厚評価できるため、産業界で広く用いられている。XRR 法の普及をうけ、測定結果と解析結果の同等性の確認のために、2005 年から 2006 年にかけて国際ラウンドロビンテストが実施された³³⁾。このテストは VAMAS (Versailles Projects on Advanced Materials and Standards) の Project A10 において行われ、11 カ国から合計 20 研究機関が参加した。日本からは NMIJ がテストに参加するとともに、基準試料として GaAs/AlAs 超格子薄膜 (各層厚 9-10 nm, 繰り返し数 3) を提供した。プロジェクトの目的は以下の 4 つである。

XRR 法の正確かつ信頼性高い評価手順の確立。

XRR 法によって異なる密度と厚さの試料を測る。

試験所間比較により再現性と同等性を確認する。

XRR 法の評価手順の標準化を提案する。

比較測定の結果、層厚値のばらつきは同一試験所内では標準偏差約 0.03 nm であり、試験所間では約 0.1 nm であった。試験所間の再現性を低下させる要因を検討した結果、フィッティングの不確かさが合成不確かさの約半分 (0.05 nm) を占めた。図 4 に同じ実験データに対して異なる試験所で解析した結果を示す。基板側から 5 層目 (L1 から L5) までの層厚値における標準偏差は 0.03 nm から 0.08 nm であった。一方、試料の表面汚染が表

面付近の層厚値に大きく影響するため、最表面層 (top layer) とその直下の層 (L6) における層厚の標準偏差はそれぞれ 4.2 nm および 3.1 nm と大きくなった。第 2 回目のラウンドロビンテストでは、基準試料として Si 基板上に成長させた厚さ約 13 nm の Ta 層を、厚さ約 2 nm の TaN 層で表面保護したものが用いられ、Ta 層厚値における試験所間の再現性は 0.04 nm に改善された³⁴⁾。このように、XRR 法は表面汚染の影響を受けるが、長さの単位変換無しに膜厚を直接計測できる強力な方法であることが認められ、「XRR 法による薄膜の厚さ、密度、界面粗さの評価 - 装置の要求事項、アライメントと試料位置調整、データ取得法、データ解析法、報告方法」として ISO/TC201 において国際標準化された (ISO 16413:2013)。

3. 2 X線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱法

3. 2. 1 X線 CTR 散乱法の原理

X 線 CTR 散乱法は、表面 X 線回折法の一つであり、結晶の表面構造や結晶性薄膜の内部および界面の構造解析に用いられる^{8), 9), 35)}。X 線 CTR 散乱は、結晶内部の周期的な電子密度がその表面で打ち切られる (truncation) ことで生じる^{8), 9)}。表面を無視した結晶内部からの X 線回折が Bragg 反射点に集約されるのに対して、図 5 (a) に示すように、CTR 散乱は表面に垂直な方向 (z 方向) に棒 (rod) 状に分布する。図 5 (b) に示すように、CTR 散乱プロファイルは表面の原子位置や表面粗さに対して極めて敏感であり³⁶⁾、解析により表面・界面および薄膜内部の原子配置を 10^{-2} nm から 10^{-3} nm の精度で評価できる。

原点 O をとおる鏡面反射 CTR から z 方向の情報が得られ、非鏡面反射 CTR から z 方向および面内方向の情

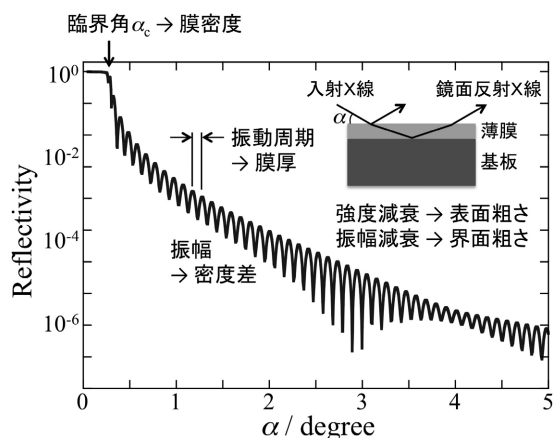


図3 X線反射率プロファイルの例。

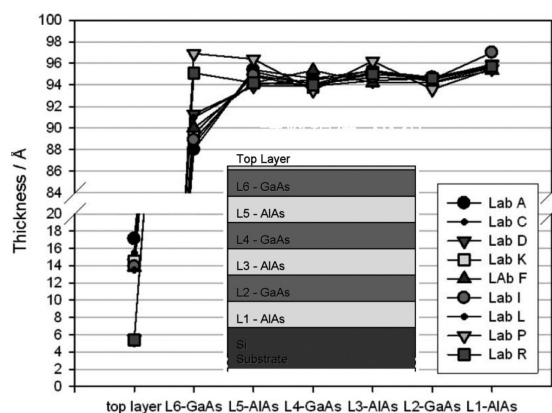


図4 同一の実験 X 線反射率プロファイルを異なる研究所で解析して得られた層厚値³³⁾。

報が得られる。鏡面反射 CTR は XRR の q_z の大きな領域に相当するため、高分解能 XRR と呼ばれることがある³⁷⁾。図 6 に鏡面反射 CTR と XRR の比較を示す。SiC 基板上的 SiO₂ 薄膜 (層厚 10 nm) について、層厚 0.3 nm の SiN 界面層が有る場合 (黒色) と無い場合 (灰色) について計算したプロファイルである。XRR 領域 ($q_z < 10 \text{ nm}^{-1}$) では SiO₂ 薄膜からの寄与が支配的であるため 2 つのプロファイルは同等であるが、より大きな q_z (CTR 散乱領域) においては、SiN 界面層の寄与による明瞭な差が現れている。

XRR 法と同様に、構造モデルに対して計算した CTR 散乱プロファイルを実験データにフィッティングすることで、精密な構造情報が得られる。表面・界面や薄膜内部の原子配置を仮定し、各原子の位置、原子サイトの占有率、原子位置ゆらぎ (熱振動や均質性) を変数としてフィッティングを行う。このための標準的な解析ソフトは公開されている³⁸⁾。他方、構造モデルを用いずに、実験データから直接的に構造解析するモデルフリー法も提案されている^{39), 40)}。CTR 散乱強度の計算では、多重散乱計算が必要な XRR 法とは違い、散乱確率が小さいことから簡単な 1 回散乱近似が用いられる。このため解析結果の信頼性が高い。

CTR 散乱領域では反射率は 10^{-6} - 10^{-10} 程度になり、XRR 領域の反射率よりも 2 桁から 6 桁程小さい (図 6)。この理由は、 q が大きくなるにつれ、原子からの X 線散乱が小さくなるという原理的な効果に加え、原子位置ゆらぎによる回折強度の低下 (Debye-Waller 効果) がより大きくなるためである²⁸⁾。CTR 散乱の最初の報告では

実験室 X 線源が用いられたが⁴¹⁾、その後すぐに高輝度線源の必要性が示され⁴²⁾、現在では放射光 X 線の利用が定着している。

CTR 散乱測定では、図 2 (b) に示すように広い角度範囲で試料および検出器を走査する必要があるため、多軸の X 線回折計が必要である。一般の X 線回折測定で用いられる 4 軸回折計を用いてもよいが、表面 X 線回折測定で用いられる z 軸回折計⁴³⁾ や 2+2 回折計⁴⁴⁾ などの専用回折計を利用すると、X 線視射角を一定に保ったまま CTR 散乱プロファイルを測定できるため、視射角を X 線全反射臨界角近傍に設定することで表面感度を上げ、かつ試料内部からのバックグラウンドを低減することができる。さらに、これら表面 X 線回折計を用いると、測定データを解析用データに変換する際の補正因子が簡素になるという利点もある⁴⁵⁾。

3.2.2 X 線 CTR 散乱法の産業利用に向けた課題

X 線 CTR 散乱法は放射光 X 線のような高輝度線源を必要とすることから、製造現場で用いる計測法としては普及していない。計測および解析手順は、標準化されていないが、XRR 法と同様である。評価値の基準になるのは XRR 法と同様に X 線波長と角度である。X 線波長のずれによる不確かさは XRR 法と同等であるが、以下に述べるように、角度のずれによる不確かさは格段に小さくなると見込まれる。回折計の角度偏差を 10^{-3}° とすると、XRR 法では散乱角が小さいためにその影響が比較的大きく、膜厚値に 10^{-2} nm - 10^{-3} nm の不確かさが生じる。一方、X 線 CTR 散乱法では散乱角が 10 倍程度大きくなるため角度偏差の影響は格段に小さくなり、こ

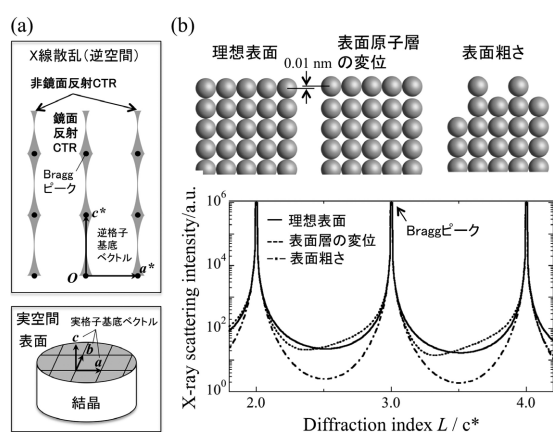


図 5 X 線 CTR 散乱の概念図と計算例。(a) 平滑な表面のある結晶からの X 線 CTR 散乱。(b) 表面構造 (上図) と鏡面反射 CTR プロファイルの変化 (下図)。下図横軸の回折指数 L は q を逆格子基底ベクトル c^* で規格化した値。

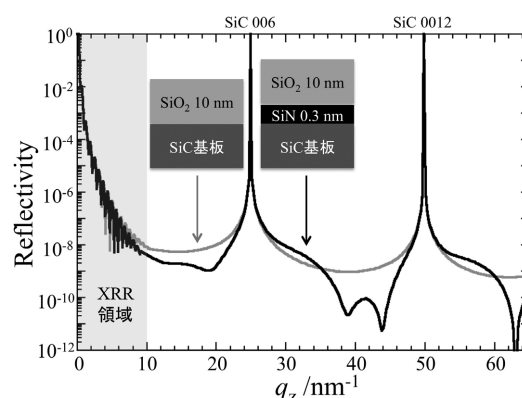


図 6 鏡面反射 CTR 散乱プロファイルと XRR の比較 (計算値)。灰色曲線は 6H-SiC 基板上に SiO₂ 層 (膜厚 10 nm) がある場合。黒色曲線は SiO₂ 層 (膜厚 10 nm) および SiN 界面層 (膜厚 0.3 nm) がある場合。2 つの鋭いピークは SiC 基板の 006 および 0012 Bragg 反射。

れによる原子位置の不確かさは 10^{-4} nm以下になる。また、XRR法に比べて視射角が大きいため試料表面上でのX線照射面積は小さくなり、試料の平面形状による視射角の偏差は1桁程度小さくなる。

上述したように、X線CTR散乱法は汎用のX線回折装置でも簡便に測定でき、解析も比較的容易である。しかし、CTR散乱の測定には、現在用いられている高輝度の商用X線源である回転陽極型線源よりも100倍以上高輝度な線源が必要であり、これが産業利用への普及を妨げる最も大きな要因となっている。この課題を解決する次世代線源として、高速電子線パルスと光パルスの相互作用によって高輝度X線パルスを生成する逆コンプトンX線源が期待されている^{46)~48)}。放射光施設の規模が数100 m以上であるのに対し、逆コンプトンX線発生装置のサイズは数mであり、製造所レベルで維持管理できる規模である。

他方、測定値の精度管理のための標準物質の整備も必要である。標準物質には、表面および界面が高度に結晶化しており、かつ大気中でもその構造が保持されることが求められる。候補材料として、SiC基板上にエピタキシャル成長したグラフェン層⁴⁹⁾や、同じくSiC基板上に成長したシリコン酸窒化結晶⁵⁰⁾や、SrTiO₃やMgOやAl₂O₃などの酸化物結晶表面が考えられる。

3.3 測長X線小角散乱法 (CD-SAXS)

3.3.1 CD-SAXSの原理

一般的なSAXSについて概説した後に、CD-SAXSについて述べる。SAXSは、媒質中のナノ粒子など、電子密度が異なる領域から生じるX線散乱分布を計測することで、ナノ粒子の構造を評価する方法である^{51), 52)}。測定対象となるナノ粒子径 d は一般に1 nm-100 nmであり、X線波長 λ が0.1 nmのとき、Braggの法則 $2d \sin\theta = \lambda$ より、散乱角 2θ が数度以下の散乱X線分布を計測することになる。試料は結晶性でも非結晶性でもよく、薄膜、粉末、液体などに分散させた様々な状態のナノ粒子を非破壊評価できる。散乱角に対するX線散乱強度プロファイルを、構造モデルについて計算したプロファイルでフィッティングすることで、粒子径、形状、粒子間距離などの平均値や分散が得られる。

一般的には透過配置が用いられ、この場合に入射X線はナノ粒子によって1回だけ散乱されるため解析が比較的容易になる。特に、ナノ粒子の濃度が希薄で粒子間のX線干渉効果が無視でき、粒子形状が簡単でかつ形状分布が小さい場合には、ナノ粒子の平均サイズを信頼性高く評価できる。このような条件での粒子サイズ評価

法は、ISO/TC24のもとで国際標準化されている(ISO 17867:2015)。一方、基板上のナノ構造など、基板の存在のために透過配置での測定が困難な場合には、全反射臨界角近傍のX線視射角において反射配置で測定される。この方法は透過配置のSAXSと区別され、微小角入射X線小角散乱(grazing incidence small-angle X-ray scattering: GISAXS)と呼ばれる。GISAXSではナノ構造体からのX線散乱だけでなく、基板表面からの強い反射X線を含めた多重散乱を考慮する必要があるため、散乱強度の計算は比較的複雑になる⁵³⁾。GISAXSによる粒径評価法は未だ標準化されていない。

CD-SAXSはSAXSを利用した限界寸法計測法であり、次世代の半導体微細立体構造の非破壊計測法として期待されている³⁾。2-2節で述べたように、従来用いられてきたOCDやCD-SEMでは、FinFETなどの次世代半導体プロセスで作られる立体構造を1 nmより高い精度で評価するのは困難である。これに対し、CD-SAXSは立体構造の形状および内部構造をサブナノメートルの精度でSIトレーサブルに評価できる。

CD-SAXSによる半導体微細構造の立体構造解析は、当初はGISAXSによる反射配置で行われた^{17), 18)}。GISAXSでは入射X線ビームが試料上で大きく広がるため、信号強度が大きくなるという利点がある一方^{19)~22)}、広い領域の平均情報になるため、複雑な微細パターンの構造評価には不向きである。一方、透過配置ではX線ビームサイズ程度(～0.1 mm)の照射領域の平均構造の計測が可能である。さらに、GISAXSの解析で必要になる複雑な多重散乱効果が無視できることから、nmスケールの微細構造パターンの立体構造解析に有効であることが示され^{23)~25)}、実際にFinFET構造の解析が行われている^{26), 27)}。透過配置では、試料のX線吸収により散乱X線強度が小さくなるため、放射光X線などの高輝度線源が必要になることがある。

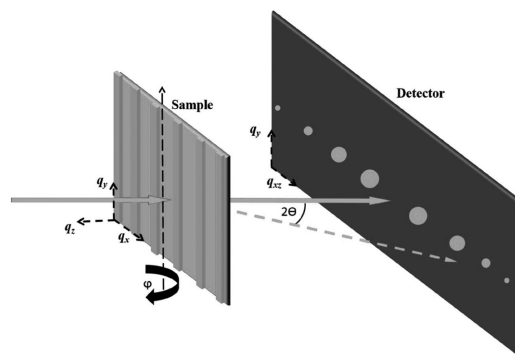


図7 CD-SAXSの実験レイアウト⁵⁴⁾。

透過配置での CD-SAXS の実験レイアウトの例を図 7 に示す⁵⁴⁾。試料の回転角 φ を数度刻みで変化させながら、透過 SAXS 分布を 2 次元検出器によって測定する。一連の画像データより、検出器上の座標 (q_y, q_x) における散乱強度 $I(q_y, q_x, \varphi, 2\theta)$ を、幾何学配置をもとに試料座標系 (q_x, q_y, q_z) における強度分布 $I(q_x, q_y, q_z)$ に変換することで、試料を基準とした解析用データが得られる⁵⁴⁾。図 8 は、こうして得られた解析用データの例である。試料は、Intel 社においてリソグラフィ法で製作した、平均間隔 32.2 nm で 1 次元配列したシリコン細線列である。放射光 X 線を用いて、 φ を -60° から 40° の間で 1° ステップおきに変えながら測定した一連の SAXS 強度分布を変換したものであり、 q_y 方向（細線に沿った方向）については散乱強度が一樣であるため、 q_y 方向に平均化した $I(q_x, q_z)$ を示している。 q_x 方向の強度パターンの周期は細線列周期を反映し、 q_z 方向の強度振動は細線の高さを反映する。この $I(q_x, q_z)$ 分布をモデルフィッティングすることで、図 9 に示すヒレ状の断面構造および細線間隔がサブ nm の精度で決定されている。周期配列した立体構造からの SAXS 強度は、結晶からの X 線回折との類比を使って容易に計算でき¹⁷⁾、立体構造の端の粗さなども評価できる²⁵⁾。

3.3.2 CD-SAXS の産業利用に向けた現状と課題

細線パターン試料の線幅評価における CD-SAXS と CD-SEM との比較がアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology: NIST) と Intel 社と SEMATECH の共同で行われた^{56), 57)}。これによると、台形の断面形状（上底 < 下底）をもつ細線に

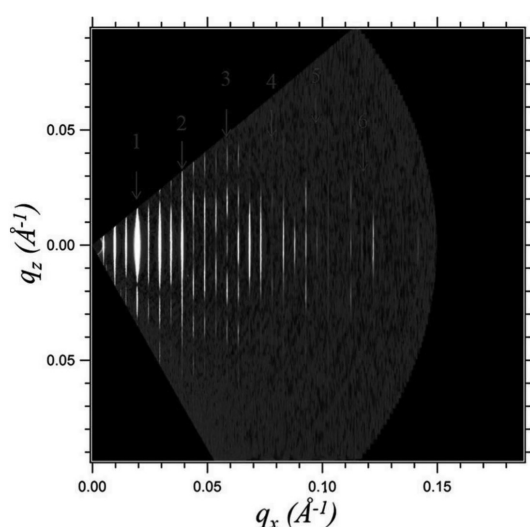


図 8 平均 32.2 nm の間隔で 1 次元配列したシリコン細線列からの X 線小角散乱分布⁵⁴⁾。

おいて、下底の線幅については、CD-SAXS と CD-SEM の評価結果のずれはサブ nm 程度であった。一方、上底と下底を平均した線幅については“ずれ”が大きくなった。CD-SEM は表面側から観察しているため、幅の狭い上底の線幅が正しく評価されていないためである。このケースとは逆になる、界面側でくびれを持つ線状構造（上底 > 下底）が、CD-SAXS によってサブナノメートルの精度で評価されている⁵⁸⁾。このような界面構造の観察は立体障害効果のある CD-SEM では極めて困難である。

CD-SAXS でより小さなスケールの構造を高精度に計測するためには、散乱角の大きな領域における散乱 X 線を精度良く計測する必要がある。SAXS 強度は散乱角が大きくなるに従って急激に低下する（散乱体が球状のとき散乱強度は $\sin^4\theta$ に逆比例する）。また、上述したように透過配置では試料による X 線吸収が不可避である。これらの理由から、高輝度の放射光 X 線源がよく用いられる。しかし、X 線 CTR 散乱法と同様に、放射光の利用は迅速なフィードバックが求められるインライン計測には不適切である。実験室 X 線源を利用する方法として、入射 X 線ビームの平行度を落として X 線強度を極力大きくした光学系での測定が試みられている⁵⁹⁾。平行度の低下による回折スポットのぼけを補正することで、線幅 50 nm のテストパターンの評価において、放射光 X 線を用いた測定と同等の評価結果が得られている。しかし、データ補正による不確かさがあるため、逆コンプトン X 線源のような次世代高輝度線源の開発が期待される。

CD-SAXS の開発にはアメリカの NIST が力を入れている。日本でも 2014 年より、RIGAKU から CD-SAXS (GISAXS 配置) の商用機が販売されており、本格的な産業利用の機運が高まっている。

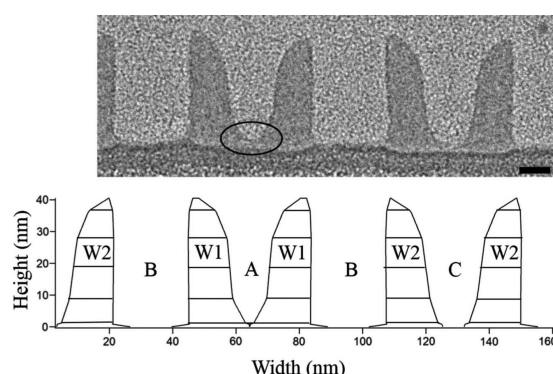


図 9 (上図) シリコン細線列の透過型電子顕微鏡による断面像と、(下図) CD-SAXS のデータ解析に用いた断面構造モデル⁵⁴⁾。

4. まとめ

X線散乱法による先端薄膜材料の構造計測技術についてレビューした。0.1 nm オーダーの精度で膜厚を計測できるXRR法については、国際ラウンドロビンをテストを経て、ISO TC201にてその測定方法が規格化されており、産業界でのさらなる普及拡大が見込まれる。一方、グラフエンヤトポロジカル絶縁体表面などの次世代材料で求められる原子レベルの表面・界面構造解析や、FinFETのような立体素子構造において求められるサブナノメートルの精度での立体形状評価を非破壊で行える方法は確立されておらず、X線CTR散乱法とCD-SAXSが有力な候補になり得ることを示した。これら方法の産業利用に向けた共通課題は、測定迅速化のための逆コンプトンX線源などの高輝度実験室線源を新規開発し、産業界にその技術を普及させるとともに、信頼性確保のための測定手順の規格化や標準物質の整備など標準化を達成することである。また、X線CTR散乱法については、微弱な散乱X線のプロファイルを広範囲に1点ずつ測定するため、測定時間が長大になる（半日から数日程度）という課題がある。このため迅速測定法の開発が進められており、2次元検出器を用いて試料の角度走査を省略する方法や⁶⁰⁾、高エネルギーX線と巨大な2次元検出器を併用することで複数のCTRの断面を同時に計測する技術が開発されている⁶¹⁾。NMIJでは更なる高速化に向けて、波長分散または角度分散したX線を用いて、広範囲のCTRプロファイルを同時計測する迅速法の開発を進めている。

謝辞

本稿の執筆についてご指導頂いた、物質計測標準研究部門 ナノ構造化材料評価研究グループ長 伊藤賢志博士に感謝します。また、有益なコメントを頂いた物質計測標準研究部門長 藤本俊幸博士、物理計測標準研究部門 山田善郎首席研究員、および、分析計測標準研究部門 X線・陽電子計測研究グループ オロークブライアン博士に感謝します。

参考文献

- 1) “Global markets, technologies and materials for thin and ultrathin films - Focus on energy markets”, BBC Research (2016).
- 2) R. H. Dennard *et al.*, “Design of ion-implanted MOSFET’s with very small physical dimensions”, IEEE J. of SSC 9, 256-268 (1974).
- 3) “2015 International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0”, Semiconductor Industry Association (2015), <https://www.semiconductors.org/resources/2015-international-technology-roadmap-for-semiconductors-itrs/>.
- 4) M. P. Seah *et al.*, “Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO₂ on Si Part V: Results of a CCQM pilot study”, Surf. Interface Anal. 36, 1269-1303 (2004).
- 5) M. P. Seah, “CCQM-K32 Key comparison and P84 pilot study amount of silicon oxide as a thickness of SiO₂ on Si”, NPL Report AS 27, (2008).
- 6) “X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications”, edited by J. Daillant and A. Gibaud, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2009).
- 7) 桜井健次, “X線反射率入門”, 講談社 (2009).
- 8) R. Feidenhans’l, “Surface structure determination by x-ray diffraction”, Surf. Sci. Rep. 10, 105-188 (1989).
- 9) I. K. Robinson, “Surface Crystallography”, In Handbook on Synchrotron Radiation, vol.3, edited by G. Brown and D. Moncton, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1991).
- 10) R. Silver, T. Germer, R. Attota, B. M. Barnes, B. Bunday, J. Allgair, E. Marx, and J. Jun, “Fundamental limits of optical critical dimension metrology: a simulation study”, Proc. SPIE 6518, 65180U/1- 65180U/17 (2007).
- 11) B. Bunday, T. A. Germer, V. Vartanian, A. Cordes, A. Cepler, and C. Settens, “Gaps analysis for CD metrology beyond the 22 nm node”, Proc. SPIE 8681, 86813B/1-86813B/29 (2013).
- 12) H.-C. Chin, B. Liu, X. Zhang, M.-L. Ling, C.-H. Yip, Y. Liu, J. Hu, and Y.-C. Yeo, “Metrology solutions using optical scatterometry for advanced CMOS: III-V and Geermanium multi-gate field-effect transistors”, Proc. SPIE 8788, 87881R/1-87881R/9 (2013).
- 13) B. D. Bunday, D. K. Michelson, J. A. Allgair, A. Tam, D. Chase-Colin, A. Dajczman, O. Adan, and M. Har-Zvi, “CD SEM Metrology Macro CD Technology-Beyond the Average”, Proc. SPIE 5752, 111-126 (2005).
- 14) A. E. Vladár, P. Cizmar, J. S. Villarrubia, and M. T. Postek, “Can we get 3D-CD metrology right?”, Proc. SPIE 8324, 832402/1-832402/13 (2012).
- 15) K. Ueda, T. Mizuno, and K. Setoguchi, “High accuracy CD matching monitor for CD-SEM beyond 20 nm process”,

- Proc. SPIE 8681, 868135/1-868135/10 (2013).
- 16) J. A. Kramar, R. Dixon, and N. G. Orji, "Scanning probe microscope dimensional metrology at NIST", *Meas. Sci. Technol.* 22, 024001/1-024001/11 (2011).
 - 17) Q. Shen, C. C. Umbach, B. Weselak, and J. M. Blakely, "X-ray diffraction from a coherently illuminated Si(001) grating surface", *Phys. Rev. B* 48, 17967-17971 (1993).
 - 18) T. Baumbach, D. Lübbert, and M. Gailhanou, "Strain and shape analysis of multilayer surface gratings by coplanar and by grazing incidence x-ray diffraction", *J. Appl. Phys.* 87, 3744-3758 (2000).
 - 19) T. Hofmann, E. Dobisz, and B. M. Ocko, "Grazing incident small angle x-ray scattering: A metrology to probe nanopatterned surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. B* 27, 3238-3243 (2009).
 - 20) K. Omote, Y. Ito, and Y. Okazaki, "A new metrology for determining cross-sectional profile of semiconductor device pattern", *Proc. SPIE* 7638, 763811/1-763811/8 (2010).
 - 21) J. Wernecke, F. Scholze, and M. Krumrey, "Direct structural characterisation of line gratings with grazing incidence small-angle x-ray scattering", *Rev. Sci. Instrum.* 83, 103906/1-103906/8 (2012).
 - 22) V. Soltwisch, J. Wernecke, A. Haase, J. Probst, M. Schoengen, M. Krumrey, and F. Scholze, "Nanometrology on gratings with GISAXS: FEM reconstruction and fourier analysis", *Proc. SPIE* 9050, 905012/1-905012/12 (2014).
 - 23) R. L. Jones, T. Hu, E. K. Lin, W.-L. Wu, R. Kolb, D. M. Casa, P. J. Bolton, and G. G. Barclay, "Small angle x-ray scattering for sub-100 nm pattern characterization", *Appl. Phys. Lett.* 83, 4059-4061 (2003).
 - 24) T. Hu, R. L. Jones, W.-L. Wu, E. K. Lin, Q. Lin, D. Keane, S. J. Weigand, and J. M. Quintana, "Small angle x-ray scattering metrology for sidewall angle and cross section of nanometer scale line gratings", *J. Appl. Phys.* 96, 1983-1987 (2004).
 - 25) C. Wang, R. L. Jones, E. K. Lin, W.-L. Wu, and J. Leu, "Small angle x-ray scattering measurements of lithographic patterns with sidewall roughness from vertical standing waves", *Appl. Phys. Lett.* 90, 193122/1-193122/3 (2007).
 - 26) C. Wang, K.-W. Choi, Y.-C. Chen, J. Price, D. L. Ho, R. L. Jones, C. Soles, E. K. Lin, W.-L. Wu, and B. D. Bunday, "Nonplanar high-k dielectric thickness measurements using CD-SAXS", *Proc. SPIE* 7272, 72722M/1-72722M/8 (2009).
 - 27) P. Lemailet, T. A. Germer, R. J. Kline, D. F. Sunday, C. Wang, and W. Wu, "Intercomparison between optical and x-ray scatterometry measurements of FinFET structures", *Proc. SPIE* 8681, 86810Q/1-86810Q/8 (2013).
 - 28) J. Als-Nielsen and D. McMorrow, "Elements of Modern X-ray Physics 2nd edition", Wiley, Singapore (2011).
 - 29) H. Kiessig, "Untersuchung zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen", *Ann. Phys.* 10, 715-768 (1931).
 - 30) L. G. Parratt, "Surface studies of solids by total reflection of x-rays", *Phys. Rev.* 95, 359-369 (1954).
 - 31) 東康史, "ナノメートルの目盛を持つ "ものさし" ", 産総研 TODAY 6-2, 28-29 (2006).
 - 32) 藤本俊幸, 山岸秀一, 東康史, 高辻利之, 渡部司, "X線反射率法を用いた SI トレーサブルな膜厚評価", 表面科学 28, 494-499 (2007).
 - 33) P. Colombi *et al.*, "Reproducibility in x-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment", *J. App. Cryst.* 41, 143-152 (2008).
 - 34) R. J. Matyi *et al.*, "The international VAMAS project on x-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers - Preliminary results from the second round-robin", *Thin Solid Films* 516, 7962-7966 (2008).
 - 35) G. Renaud, "Oxide surfaces and metal/oxide interfaces studied by grazing incidence X-ray scattering", *Surf. Sci. Rep.* 32, 5-90 (1998).
 - 36) I. K. Robinson, "Crystal truncation rods and surface roughness", *Phys. Rev. B* 33, 3830-3836 (1986).
 - 37) G. E. Brown and N. C. Sturchio, "An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science", *Rev. in Mineralogy and Geochemistry*, 49, 1-115 (2002).
 - 38) E. Vlieg, "ROD: a program for surface x-ray crystallography", *J. Appl. Cryst.* 33 401-405 (2000).
 - 39) D. K. Saldin and V. L. Shneerson, "Direct methods for surface crystallography", *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 304208/1-304208/15 (2008).
 - 40) Y. Yacoby, M. Sowwan, E. Stern, J. O. Cross, D. Brewes, R. Pindak, J. Pitney, E. M. Dufresne and R. Clarke, "Direct determination of epitaxial interface structure in Gd₂O₃ passivation of GaAs", *Nat. Mater.* 1, 99-101 (2002).
 - 41) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, "X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface", *J. Appl. Phys.* 50 6927-6933 (1979).
 - 42) P. Eisenberger and W. C. Marra, "X-ray diffraction study

- of the Ge(001) reconstructed surface”, *Phys. Rev. Lett.* 46, 1081-1084 (1981).
- 43) J. M. Bloch, “Angle and Index Calculated for ‘z-Axis’ Diffractometer”, *J. Appl. Cryst.* 18, 33-36 (1985).
- 44) K. W. Evans-Lutterodt, M.-T. Tang, “Angle Calculations for a ‘2+2’ Surface x-ray Diffractometer”, *J. Appl. Cryst.* 28, 318-326 (1995).
- 45) E. Vlieg, “Integrated intensities using a six-circle surface x-ray diffractometer”, *J. Appl. Cryst.* 30, 532-543 (1997).
- 46) M. Bech, O. Bunk, C. David, R. Ruth, J. Rifkin, R. Loewen, R. Feidenhans’l, and F. Pfeiffer, “Hard x-ray phase-contrast imaging with the Compact Light Source based on inverse Compton x-rays”, *J. Synchrotron Rad.* 16, 43-47 (2009).
- 47) W. S. Graves, W. Brown, F. X. Kaertner, and D. E. Moncton, “MIT inverse Compton source concept”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 608.1, S103-S105 (2009).
- 48) J. M. J. Madey, E. B. Szarmes, M. R. Hadmack, B. T. Jacobson, J. M. D. Kowalczyk, and P. Niknejadi, “Optimized cavity-enhanced x-ray sources for x-ray microscopy”, *Proc. of SPIE* 8851 88510W/1-88510W/9 (2013).
- 49) C. Berger *et al.*, “Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene”, *Science* 312, 1191-1196 (2006).
- 50) T. Shirasawa, K. Hayashi, S. Mizuno, S. Tanaka, K. Nakatsuji, F. Komori, and H. Tochiwara, “Epitaxial silicon oxynitride layer on 6H-SiC(0001) surface”, *Phys. Rev. Lett.* 98, 136105/1-136105/4 (2007).
- 51) “Small-angle x-ray scattering”, edited by O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, London (1982),
- 52) 雨宮慶幸, 篠原佑也, “X線小角散乱の基礎と今後の展開”, *放射光* 19, 338-348 (2006).
- 53) S. K. Sinha, E.B.Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, “X-ray and neutron scattering from rough surfaces”, *Phys. Rev. B* 38, 2297-2311 (1988).
- 54) D. F. Sunday, S. List, J. S. Chawla, and J. Kline, “Determining the shape and periodicity of nanostructures using small-angle x-ray scattering”, *J. Appl. Cryst.* 48, 1355-1363 (2015).
- 56) C. Wang *et al.*, “Line edge roughness characterization of sub-50nm structures using CD-SAXS: Round-robin benchmark results”, *Proc. of SPIE* 6518, 65181O/1-65181O/9 (2007).
- 57) <https://www.nist.gov/programs-projects/completed-dimensional-metrology-nanoscale-patterns>.
- 58) D. F. Sunday, M. R. Hammond, C. Wang, W. Wu, D. M. Delongchamp, M. Tjio, J. Y. Cheng, J. W. Pitera, and R. J. Kline, “Determination of the Internal Morphology of Nanostructures Patterned by Directed Self Assembly”, *ACS Nano* 8, 8426-8437 (2014).
- 59) C. Wang, K.-W. Choi, W.-E. Fu, D. L. Ho, R. L. Jones, C. Soles, E. K. Lin, W.-L. Wu, J. S. Clarke, B. Bunday, “CD-SAXS measurements using laboratory-based and synchrotron-based instruments”, *Proc. of SPIE* 6922, 69222E/1-69222E/7 (2008).
- 60) C. M. Schlepütz, R. Herger, P. R. Willmott, B. D. Patterson, O. Bunk, Ch. Brönnimann, B. Henrich, G. Hülsen, and E. F. Eikenberry, “Improved data acquisition in grazing-incidence x-ray scattering experiments using a pixel detector”, *Acta Cryst.* A61, 418-425 (2005).
- 61) J. Gustafson, M. Shipilin, C. Zhang, A. Stierle, U. Hejral, U. Ruett, O. Gutowski, P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, and E. Lundgren, “High-energy surface x-ray diffraction for fast surface structure determination”, *Science* 343 758-761 (2014).