



a-SiO₂/Si の GI-PDF (grazing-incidence pair distribution functions) による局所構造解析

宋 哲昊, 伊藤 孝憲
株式会社 日産アーク

キーワード：薄膜, X 線全散乱, PDF 解析

1. 測定実施日

2021年10月14日 BL8S1 (2シフト)

2021年11月18日 BL8S1 (2シフト)

2. 概要

現在、機能性薄膜は電気電子素子、光学機能薄膜、機械物理化学機能膜などの様々な分野で利用されている。その機能性薄膜の性能は局所構造と密接な関係があり、薄膜の局所構造を評価することが重要になっている。特にアモルファス薄膜の局所構造を評価するため、TEM-ED(electron diffraction)法が主に利用されている。しかし、この方法の場合、測定範囲は狭く数 100 nm 程度であり、薄膜の平均的な局所構造を評価するには困難である。本課題は粉末のアモルファス構造解析で利用されている X 線全散乱測定データを PDF (Pair Distribution Functions) 解析を用いて Si 基板上のアモルファス SiO₂ の構造解析を行う。Si 基板上のアモルファス SiO₂ 薄膜を熱処理させ、熱処理前後の構造変化を議論する。薄膜構造解析のために適した斜入射 (GI) X 線全散乱測定条件を検討し、そのデータを用い PDF 解析を行った。熱処理前は SiO₂ のみであったが、熱処理後は Si も確認でき、PDF 解析から 6.5wt%含まれることが分かった。今後は更に X 線全散乱データの統計精度を改善させ、10 Å以上の領域でも解析できるよう検討する。

3. 背景と研究目的

現在、半導体は様々な分野で利用されており、薄膜の構造と半導体の性能を関連付けることは半導体開発には必須である。結晶相に関しては通常の XRD や TEM を利用するが、バッファ層などのアモルファス層に関しては TEM-ED データを用いた、PDF 解析によって評価を行っている。しかし、TEM は観測領域が数 100 nm 程度であり、平均的な構造を議論するのは困難である。

アモルファスの構造解析としては、粉末については X 線、中性子を用いた全散乱測定データを用いた PDF 解析が普及しつつある。PDF 解析は可能な限り高角度、高 Q のデータを取得し、理想的なバックグラウンドを差し引き、構造因子を抽出、フーリエ変換しモデルフリーで動径分布を得る手法である。本手法は粉末材料を対象とした透過法測定では確立しているが、薄膜等の反射法においては測定法、バックグラウンドの評価など検討する必要がある[1]。

本課題では Si 基板上の熱処理前後のアモルファス SiO₂ の平均的な結晶構造を評価するために、GI-X 線全散乱測定を行い PDF 解析を実施した。また、PDF 解析に適したデータを得るために、X 線波長、入射角度などの測定条件の検討を行った。

4. 実験内容

測定試料として以下の 2 種類の試料を用いた。

- ① アモルファスシリコン SiO₂(500 nm)/Si 基板 (高密度膜)

② ①を熱処理したアモルファスシリコン SiO₂(500 nm)/Si 基板（熱酸化膜）
 また、バックグラウンドを評価するために①、②で用いた Si 基板の測定を行った。
 本課題での測定検討の条件を表 1 に示す。

表 1 GI-X 線全散乱測定条件

	エネルギー（波長）	Q _{max}	X 線の強度	入射角
1 回目の検討	22.7 eV (0.55 Å)	22.22 Å ⁻¹	3.0 x 10 ⁹ Photons/sec.	0.5°
2 回目の検討	14.4 eV (0.86 Å)	14.07 Å ⁻¹	1.5 x 10 ¹⁰ Photons/sec.	0.12°

1 回目の検討では空間分解能を優先するために入射 X 線のエネルギーを高くし、Q_{max} を大きくした。その分、X 線の強度は低下することになる。2 回目の検討では、X 線の強度を優先し、X 線全散乱データの統計精度を改善するために入射 X 線エネルギーを 14.37 eV と設定した。また、入射角に関しては 1 回目の検討データを参考に 2 回目は更に浅く 0.12° とした。

試料の X 線全散乱データは場合によっては Si 基板をバックグラウンドとして差し引き、構造因子を抽出、フーリエ変換し、G(r)（二体分布関数）を求めた。PDF 解析ソフト PDF-gui を用いて構造解析を実施した[2]。

5. 結果および考察

1 回目の検討では Q_{max} を重要視した測定を行った。しかし、Si 基板のピークを消すことが出来ず、また、X 線全散乱データ S/N の改善が必要であり、適切に構造因子が抽出できずに、フーリエ変換して G(r) を求めることができなかった。

2 回目の検討では Q_{max} よりデータの統計精度を上げるために入射 X 線のエネルギーを 14.37 eV とした。入射 X 線の強度は 1 回目の検討より約 5 倍改善し、S/N は約 2 倍改善する。また、Si 基板のピークを避けるために、入射角を 0.12° とした。図 1 に 2 回目の検討の X 線全散乱パターンを示す。高密度膜、熱酸化膜では 2θ : 約 13° に Si 基板では確認されないピークが確認され、本ピークはアモルファス SiO₂ に関係していると考えられる。高密度膜は 2θ : 約 31°、約 47° に Si 基板のピークが若干確認された。熱酸化膜では Si 基板のピークは確認されなかった。よって、高密度膜は Si 基板の X 線全散乱パターンをバックグラウンドとして差し引き、熱酸化膜はそのまま構造因子を抽出することとした。抽出した構造因子をフーリエ変換して G(r) を求めたところ、10 Å 以上では統計精度が不十分なために結晶構造に関係ない振動が確認された。

図 2 に高密度膜、熱酸化膜の G(r) を示す。高密度膜では SiO₂ に関する Si-O、O-O、Si-Si の結合に関係するピークが確認された。一方、熱酸化膜は SiO₂ に

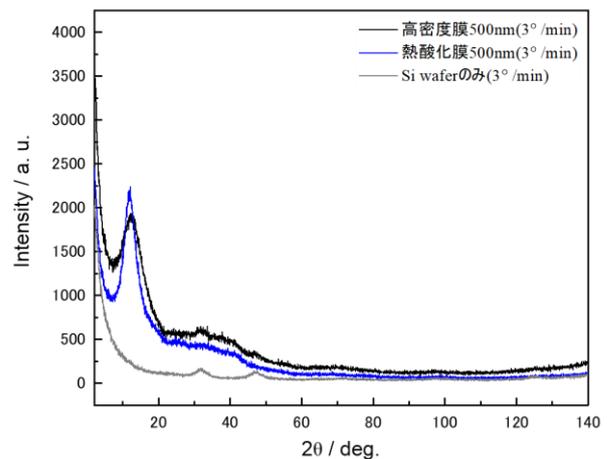


図 1 X 全散乱パターン（2 回目）

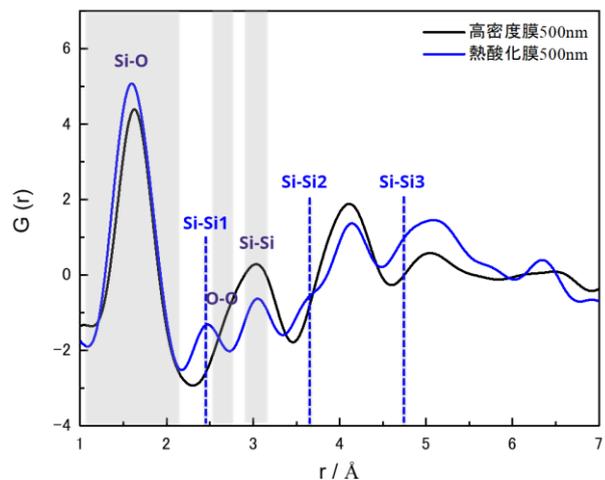


図 2 G(r)（2 回目）

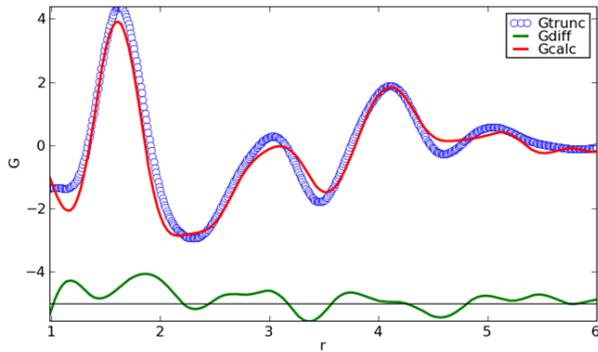


図3 PDF解析（高密度膜）

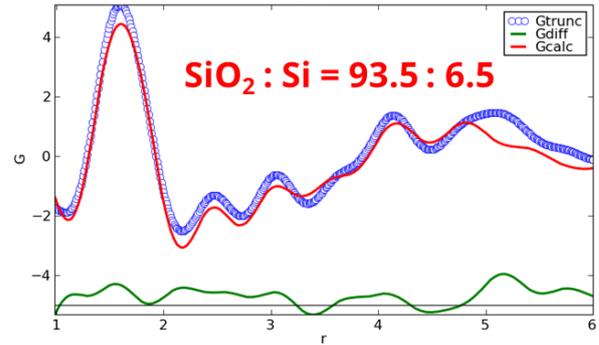


図4 PDF解析（熱酸化膜）

関するピーク以外にSiに関係するSi-Si1、Si-Si2、Si-Si3のピークが確認された。つまり、熱酸化膜は熱処理することによってSiO₂がSiに還元された可能性が考えられる。

図3に高密度膜、図4に熱酸化膜のPDF解析結果を示す。格子定数、原子変位パラメータ、結晶子径をパラメータとして解析を実施した。高密度膜はSiO₂のみで解析でき、熱酸化膜はSiO₂とSiの混合層として解析を行った。両試料ともSiO₂、Siは同程度の結晶子径であることが分かった。また、熱酸化膜はSiが6.5wt%含まれていることが分かった。

6. 今後の課題

更なる統計精度、Q_{max}を向上させる測定手法を検討する。また、TEM等などの他の手法を用いてSiが表面、アモルファスSiO₂内、アモルファスSiO₂/Si基板界面のどこに生成しているか検討する。

7. 参考文献

1. H. Yamada et al., *J. Synchrotron Radiat.*, **29** (2022) 549-554.
2. C. L. Farrow et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007) 335219.

謝辞

本課題に関してあいちシンクロトロン光センター、コーディネータ、野崎 彰子様、砥綿 眞一様、BL8S1 山本 健一郎様、酒井 久資様に大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。