

微小角入射 X 線小角散乱及び広角散乱による SiO₂ 薄膜中の短距離秩序性の評価

Evaluation of short range order in SiO₂ thin-film by grazing-incidence wide and small-angle X-ray scattering.

明治大理工¹, 高輝度光科学研究センター², 東北大未来研³, 学振特別研究員⁴
 °永田 晃基^{1,4}, 徳武 寛紀¹, 長坂 将也¹, 小椋 厚志¹, 廣沢 一郎², 諏訪 智之³,
 寺本 章伸³, 服部 健雄³, 大見 忠弘³

Meiji Univ.¹, JASRI², Tohoku Univ.³, JSPS Research fellow⁴ °K. Nagata^{1,4}, H. Tokutake¹,
 M. Nagasaka¹, A. Ogura¹, I. Hirose², T. Suwa³, A. Teramoto³, T. Hattori³, T. Ohmi³

E-mail: k_nagata@meiji.ac.jp

【序】我々は、これまでに X 線反射率法, 微小角入射 X 線回折等により、極平坦 Si 表面に熱酸化法を用いて作成された SiO₂ 薄膜の膜密度および膜中の結晶構造について評価を行った。その結果、非晶質の膜密度 2.2 g/cm³ に比較して、高密度な SiO₂ 薄膜が形成されていることを確認した。また、低温型のクリストバライト結晶構造を示す回折ピークが非晶質ピークと同時に確認された[1]。本研究では、SiO₂ 薄膜のより詳細な構造評価のため微小角入射 X 線広角散乱 (GI-WAXS) 及び小角散乱 (GI-SAXS) により薄膜中の短距離秩序性の評価を行った。

【実験】測定した酸化膜は、Si(001)基板上に熱酸化法を用いて形成した。酸化温度はそれぞれ 900℃とし、酸化雰囲気酸素濃度を 100%と 10%(Ar 希釈)の 2 種類を用意した。酸化膜厚はいずれも 7nm とした。低オフ角(~0.05°)の Si 基板を用い、酸化前に Ar 雰囲気中 1000℃で 30 分間の熱処理を行うことにより原子スケールで平坦化されている[2]。

これらの試料に対して GI-WAXS 及び GI-SAXS の観測を行い、(SPring-8 BL46XU 2013A1829, 2013A1833)、SiO₂ 薄膜中の短距離秩序性の評価を行った。

【結果】Fig.1 に GI-WAXS で得られた散乱プロファイルから推定した SiO₂ 薄膜の動径分布関数(RDF)を示す。RDF において横軸は実空間での原子間距離に対応しており、最も原子間距離の近い約 1.61 Å に観測されたピークが Si-O の相関、約 3.05 Å に見られるピークが Si-Si 相関である。Si-O 相関は SiO₂ 薄膜の形成プロセスに依らずほぼ一定の値を示していることから、Si-O の結合距離は酸化プロセスに依存しないことが確認できる。また、希釈雰囲気中で形成さ

れた SiO₂ 薄膜からのピークは非希釈と比較して半値幅が狭く、希釈雰囲気酸化の試料においてのみ約 2.4 Å の位置に Si を介した明瞭な O-O の相関が確認できる。これは希釈酸化における低い酸化レートにより、短距離秩序性がより高い状態が保持されていることを示唆している。また、これらのピーク位置から推定した Si-O-Si 間の結合角は 140~152°の間の値となった。一方、一般的な密度 2.2 g/cm³ の非晶質 SiO₂ の Si-O-Si 結合角は 180°であり、結合角と膜密度とは反比例の関係にあることが知られている[3]。よって、Si-O ネットワークの基本構成要素である SiO₄ 四面体間の結合角の変化が密度向上の要因であると推測される。また、GI-SAXS 測定においても酸化条件によって異なる挙動が確認された。よって短距離秩序性にプロセス依存性が存在し、膜特性に影響を与えていることが示された。

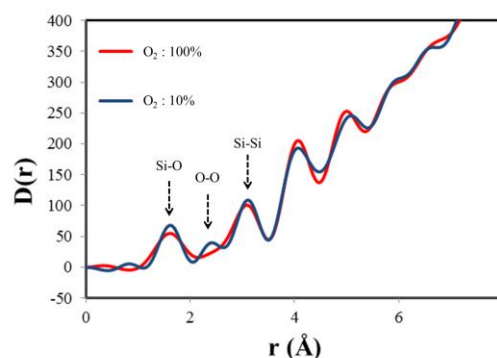


Fig. 1. Radial distribution functions of SiO₂ thin-film formed by thermal oxidation.

【参考文献】

- [1]永田他, 2012 年秋季応用物理学会 12p-F4-14
- [2] X. Li, et al., Microelec. Eng. **88**, 3133, (2011).
- [3]K. Kawase et al, JJAP **111**, 034101 (2012).