

## 背景・目的

電子デバイス・部品には多種の薄膜が使用されているが、そのかなりの部分がガラスを含む非晶質である。非晶質材料の構造解析法としてXAFSは有力な方法であるが、第2近接以降の信号強度が弱く必ずしも十分でない。

X線の無定形散乱では第2近接以降の信号が十分な強度で測定され、導出された動径分布関数から第2近接以降の原子の情報が得られる。また微小角入射X線散乱(GIXS)測定により試料表面薄膜部の情報を効率よく取り出すことが可能であり、膜厚数nmの半導体絶縁膜など非晶質薄膜の構造評価に非常に有効である。

産業用専用BL共同体では、ナノメートルオーダーの非晶質薄膜の構造解析にGIXS技術を応用することを目的として、5社(\*)共同でJASRIの協力も得てBL16XUでGIXS測定技術の立ち上げを行い、各種薄膜に応用できる目処が立ったので報告する。

\* 三洋電機(株)、住友電工(株)、富士電機アドバンステクノロジー(株)、松下電器産業(株)、(株)東芝

## 参加メンバー

共同実験者 (敬称略)

(三洋) 高川悌二、後藤隆、三上朗、西野潤一

(住友電工) 飯原順次、斉藤吉広、山口浩司、

(富士電機) 田沼良平

(松下) 尾崎伸司、畑良文、(阪大) 毎田修、高橋昌男

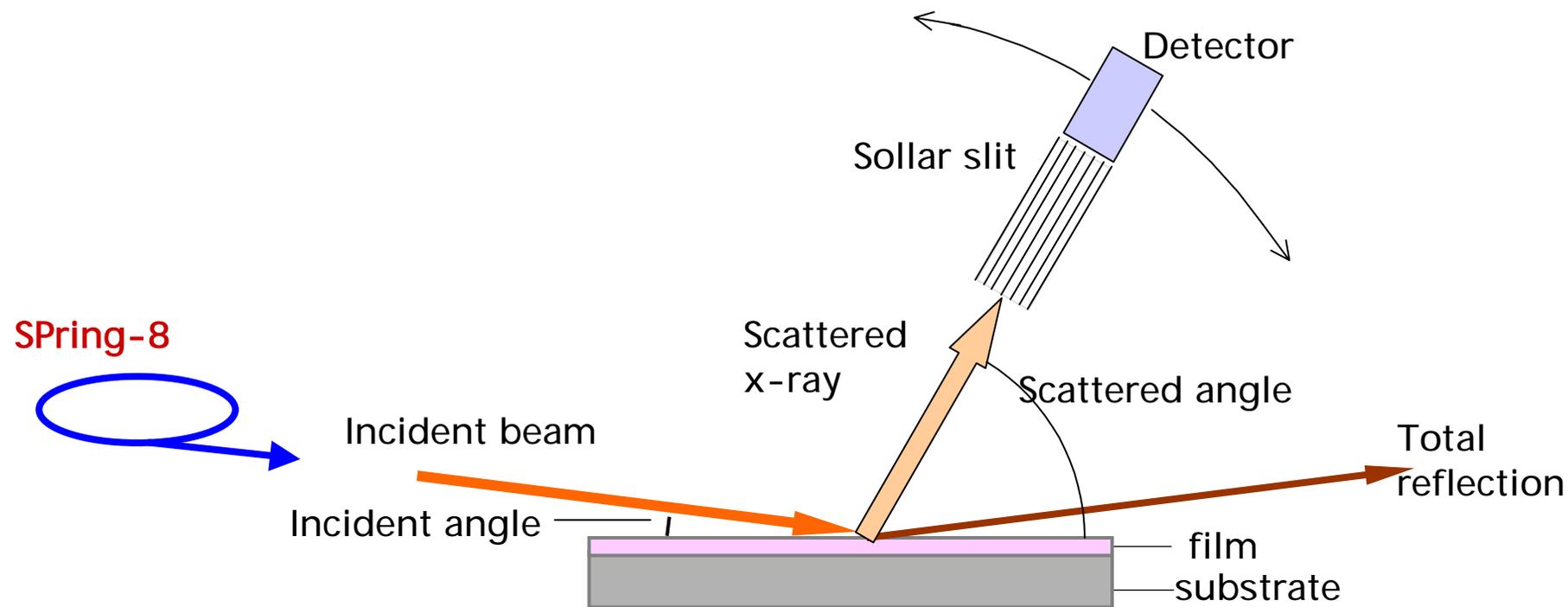
(東芝) 竹野史郎、吉木昌彦、竹村モモ子

(SES) 上村重明

このほかに、(JASRI) 広沢様、佐藤様のご指導、  
ご協力をいただきました。

# 微小角入射X線散乱(GIXS) の原理

全反射臨界角以下の視斜角で入射させることにより、照射面積を拡大し侵入深さを小さく出来るので薄膜や表面の評価が有利となる。



## 実験装置概要



BL16XU, BL16B2



4軸回折装置(神津精機)

### 実験条件

BL16XU、2結晶モノクロ (Si(111))

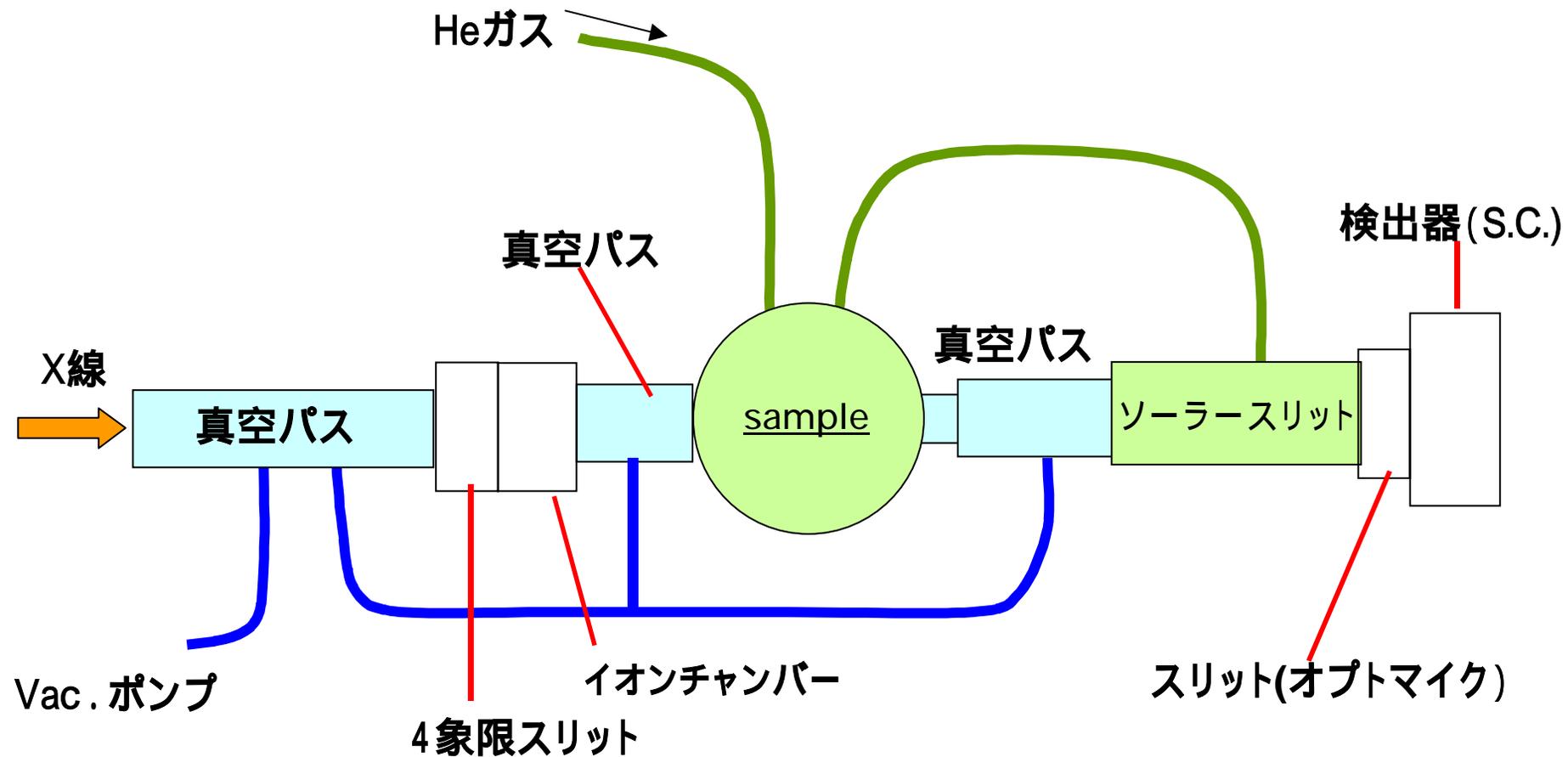
入射X線エネルギー：15 keV、ミラー使用

入射ビームサイズ：v0.1mm x w2mm (視斜角0.1度するとき試料照射長57mm)

4軸回折装置使用、検出器：S.C.

真空ビームパス使用、試料とソ - ラースリット周りはヘリウム置換。

# 実験装置：GIXS測定セットアップ

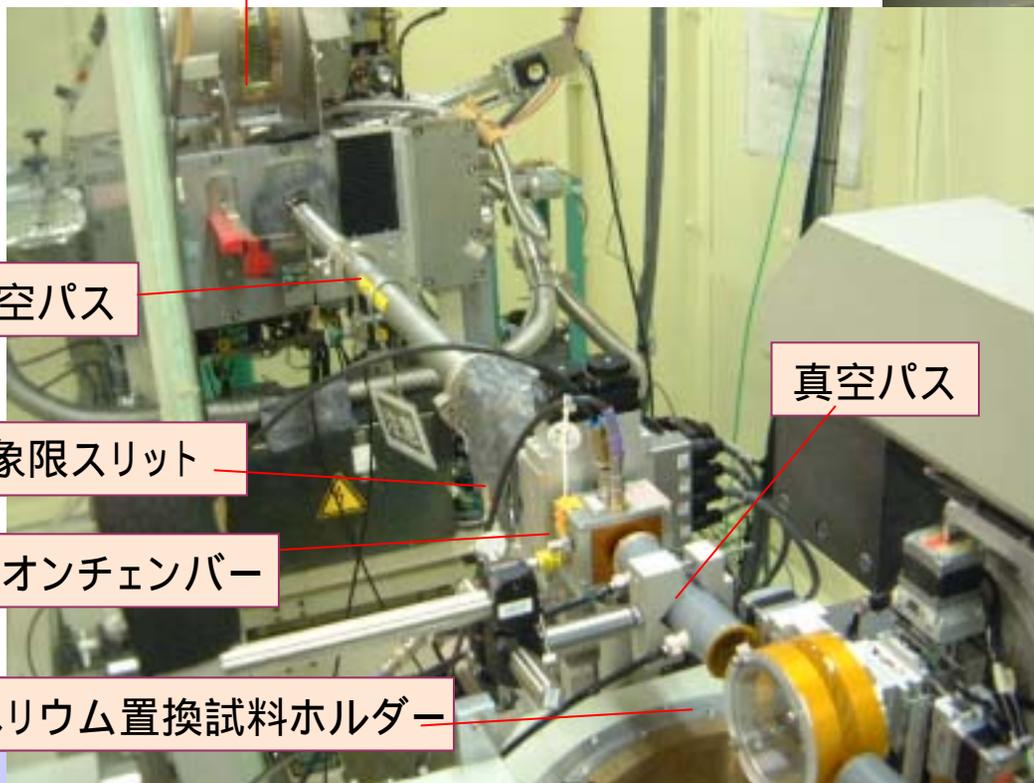


照射領域が試料表面に完全に納まりエッジにかからない (完全部分浴) ようにスリット幅や試料サイズを最適化すること、およびバックグラウンドとなる散乱線を極力減らすことが重要である。

# 実験装置の概観

真空ビームパス、ヘリウム置換試料ホルダー、ヘリウム置換ソーラースリットカバーなどを新たに設置し空気による散乱ノイズを徹底的に押さえた。

蛍光X線装置



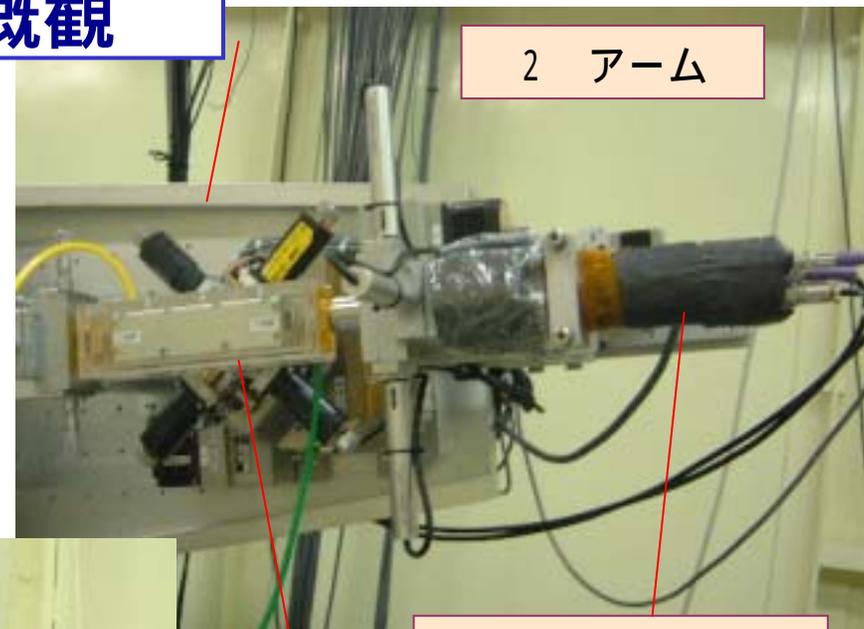
真空パス

4象限スリット

イオンチェンバー

ヘリウム置換試料ホルダー

真空パス



2 アーム

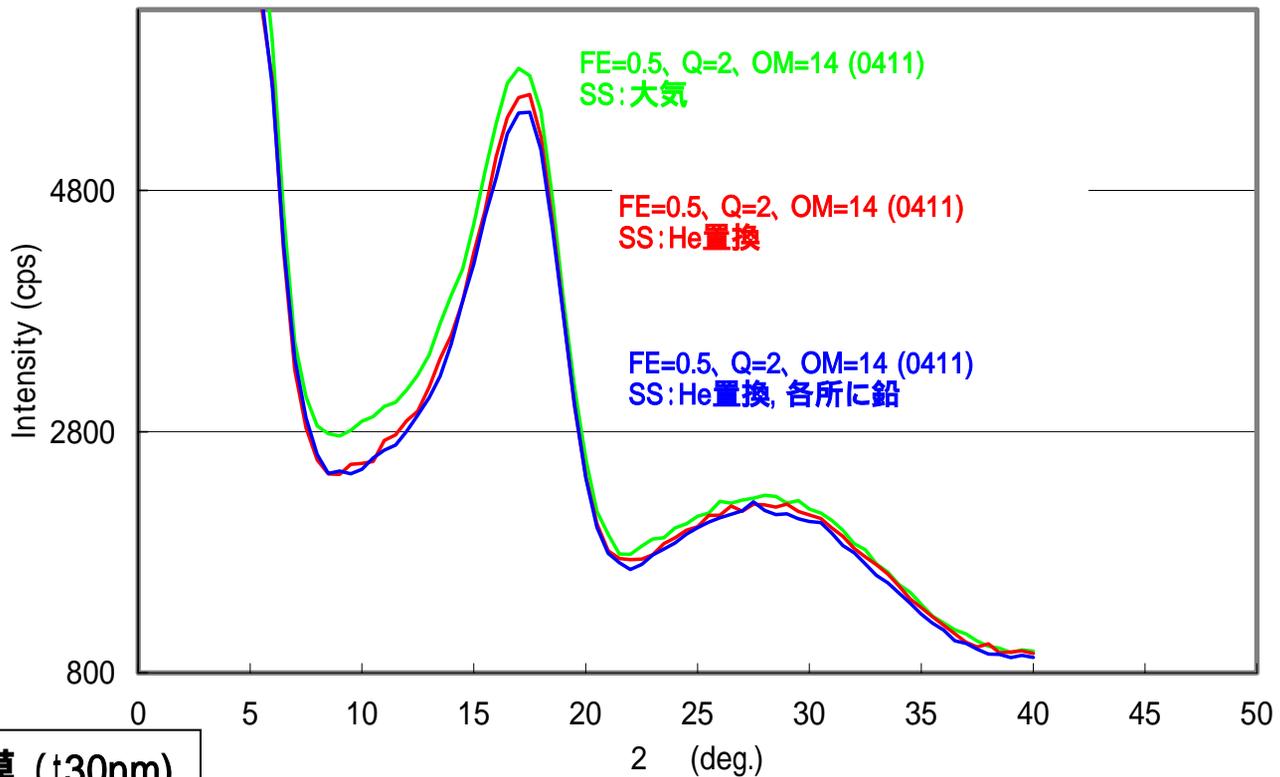
シンチレーションカウンターに鉛カバー

ソーラースリットにヘリウム置換ホルダー

# 測定条件検討 [1]

- SS周りHe置換の効果検討など -

- ・ソーラースリット周りのHe置換により強度は減少するが、SN比がよくなった。
- ・入射スリット前後などのPb遮蔽の効果は明確でなかった。



Sample: HfSiO膜 (t30nm)

# 測定条件検討 [2]

## - 入射の視斜角の検討 -

薄膜試料では基板の情報を拾わずに膜からの散乱線のみを十分に得る必要がある。

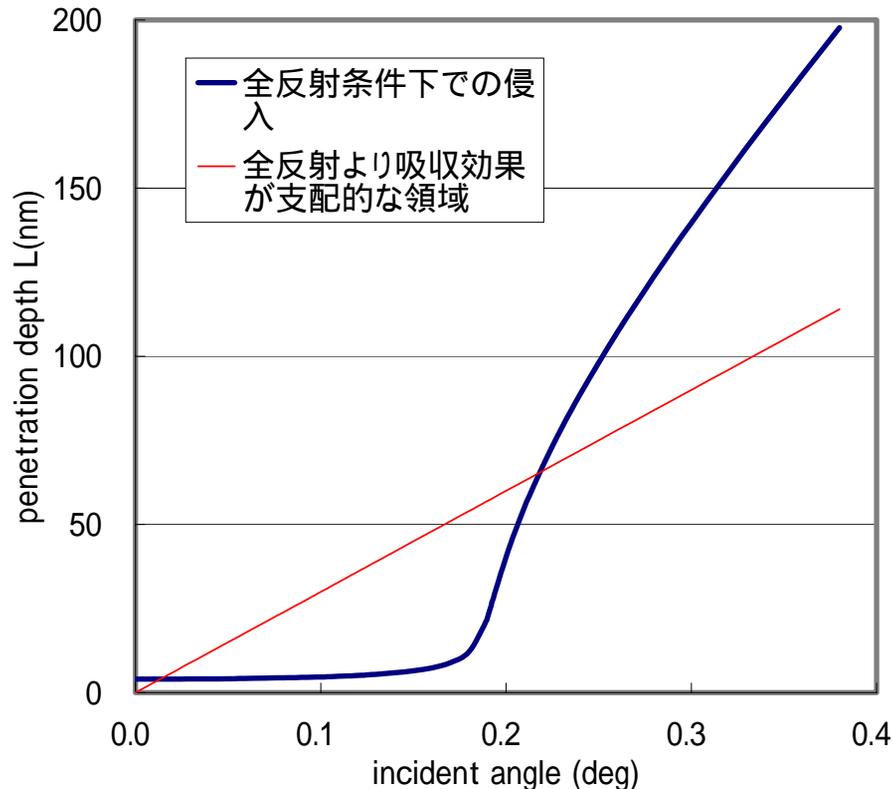
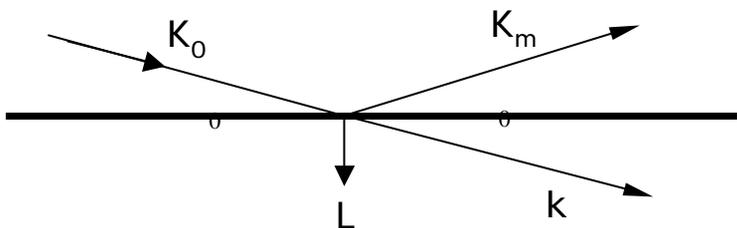
理論的考察と各測定試料について入射視斜角条件の検討を行った。

# 入射の視斜角の検討

## HfAlO膜における侵入深さL

全反射条件下ではX線は表面から内部にごくわずかしかり込まない。ごくわずかの侵入であるが、ナノメートルオーダーの膜では問題となる可能性がある。

(深さ方向に強度が指数関数的に減衰するこの波はエバネッセント波と呼ばれる。)



———  $I/I_0 = 1/e$ より  $L = [ 2k \{ (c^2 - \epsilon^2)^2 + 4 \epsilon^2 \}^{1/2} + c^2 - \epsilon^2 ]^{-1/2}$

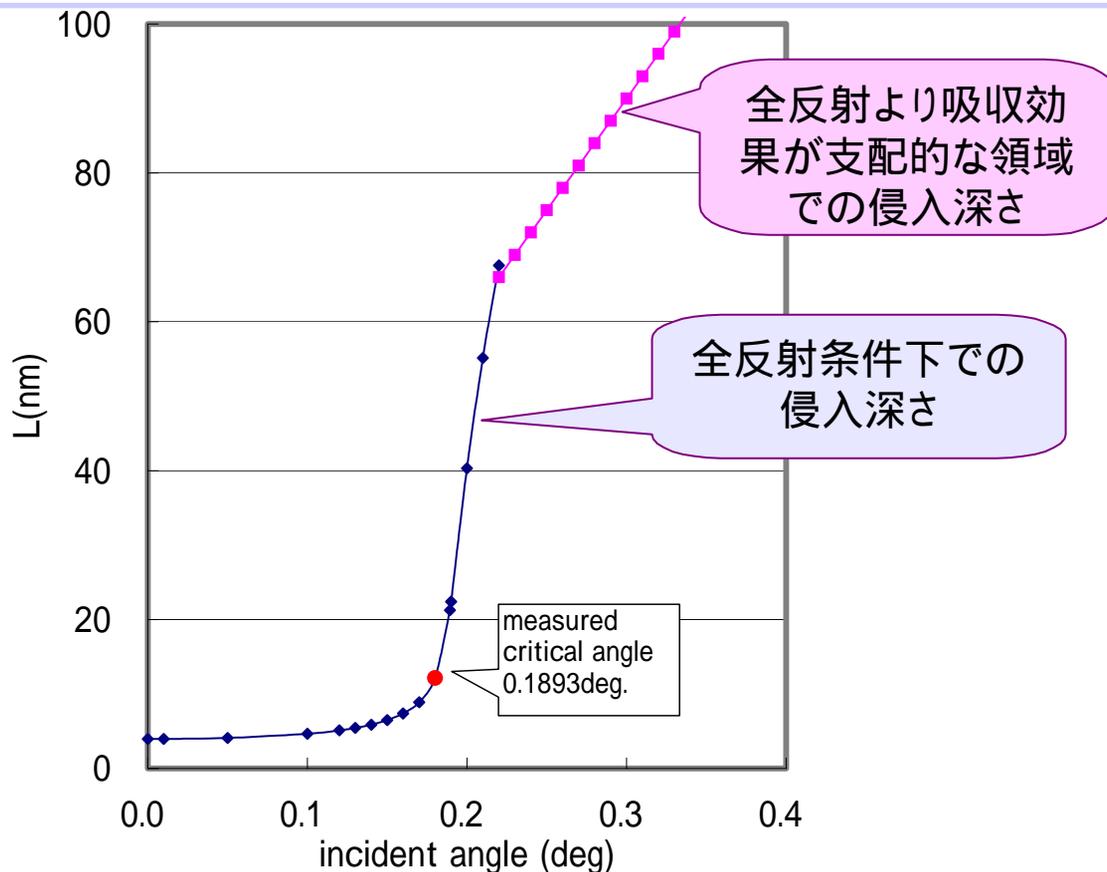
———  $I/I_0 = \exp(-A L / \sin \theta) = 1/e$ より  $A L / \sin \theta = 1$   $L = \sin \theta / A$

# 入射の視斜角の検討

## HfAlO膜の視斜角による侵入深さLの変化

全反射臨界角以下では侵入深さLが20nm以下である。

膜厚30nmなら実測臨界角0.189度で基板情報を拾わないはず。

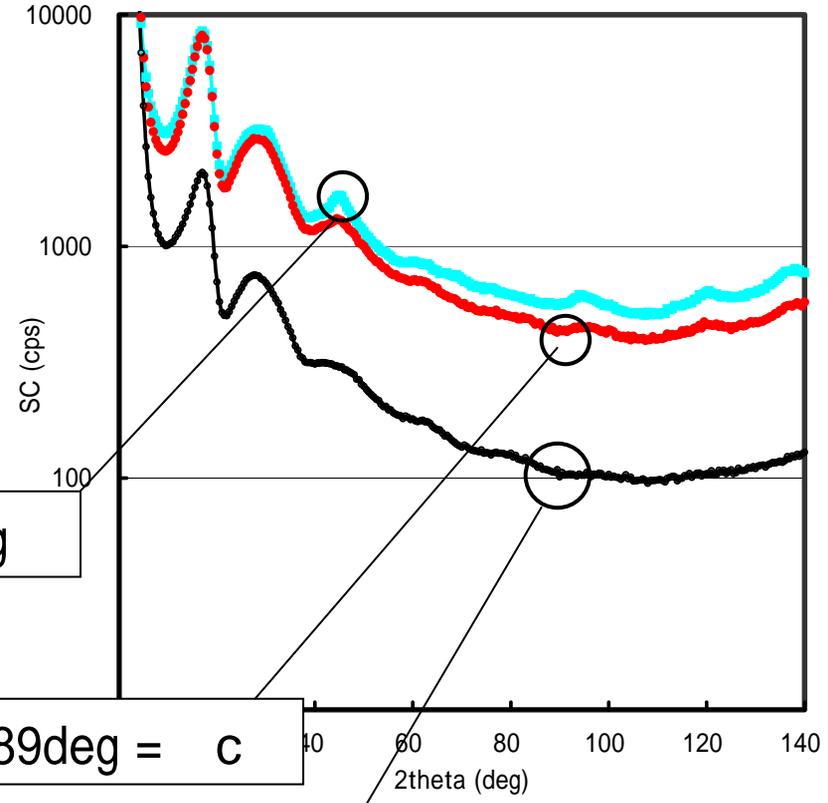
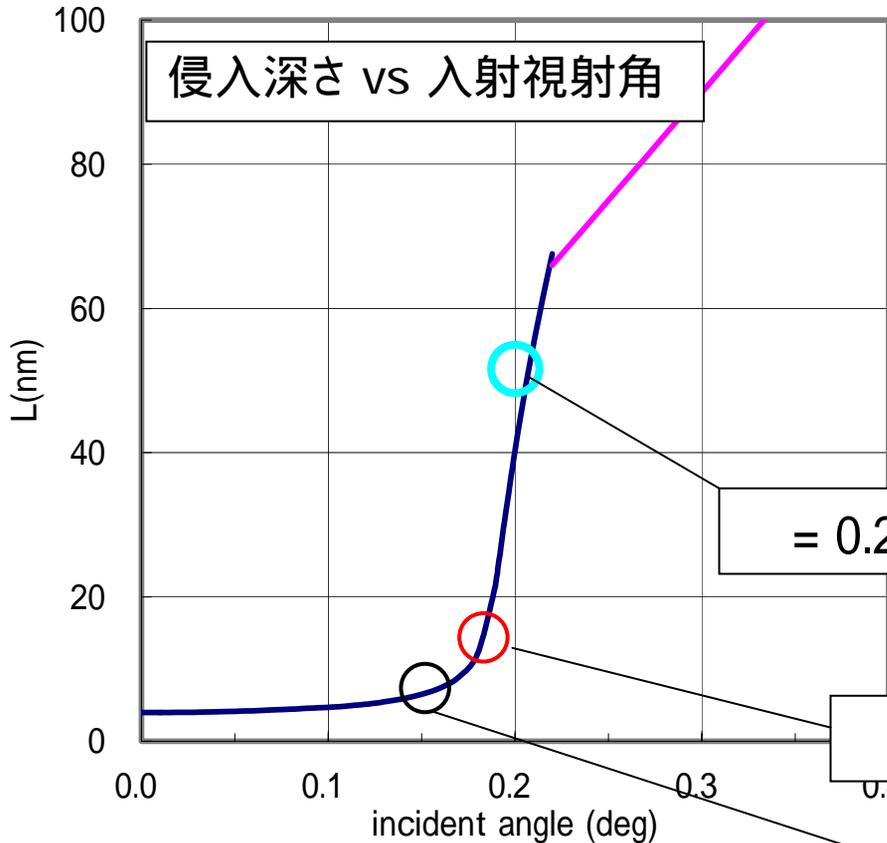


# 視斜角によるスペクトルの変化

・・・HfAlO膜 (t30nm) の場合1・・・

侵入深さが大きく変化しない領域 (0.16度以下) で測定するべき。

全反射臨界角条件では基板の情報を除去しきれない。



= 0.189deg = c

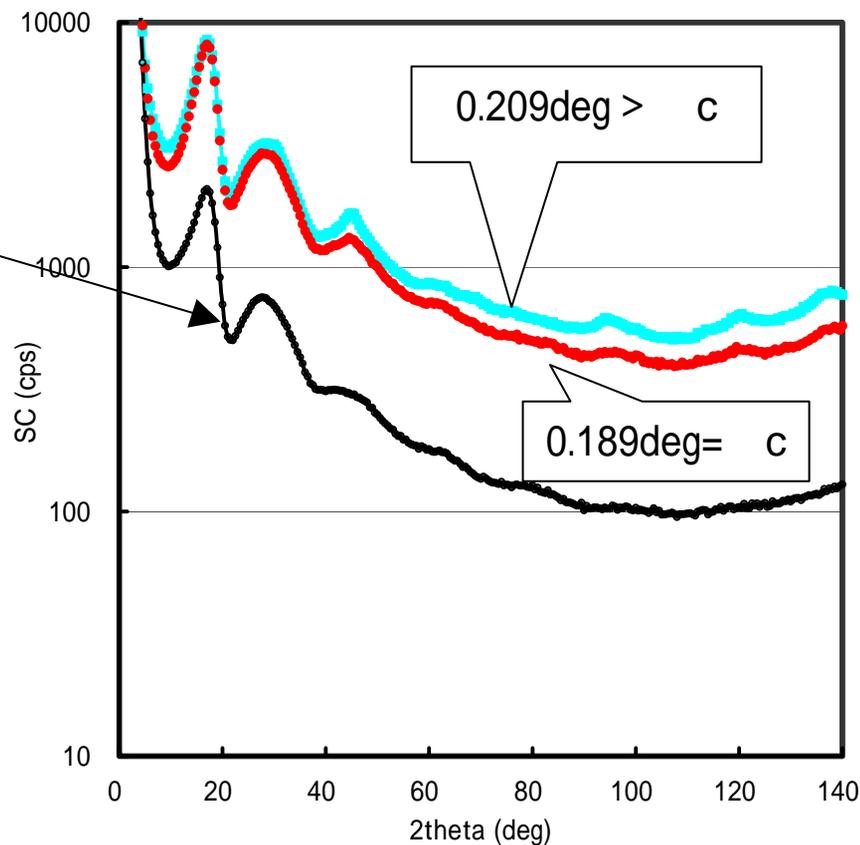
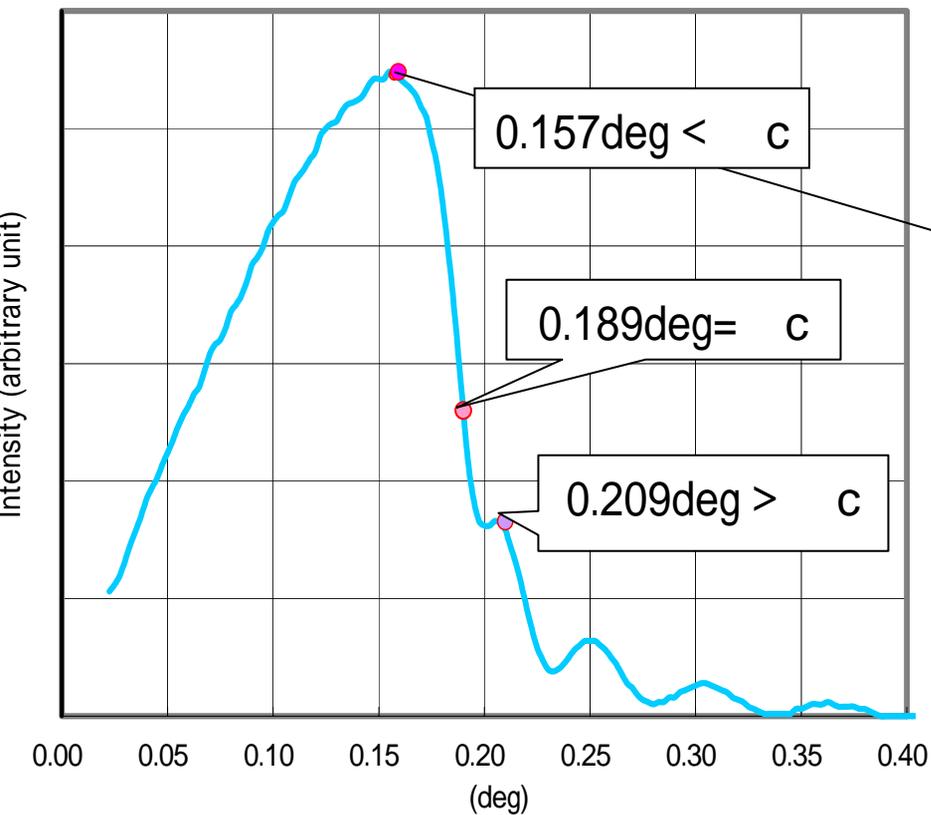
= 0.157deg

Sample: Hf<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>膜 (t30nm)

# 視斜角によるスペクトルの変化

・・・HfAlO膜 (t30nm) の場合2・・・  
 反射率曲線とGIXSスペクトル

反射率曲線で見ると下図のような位置になる。



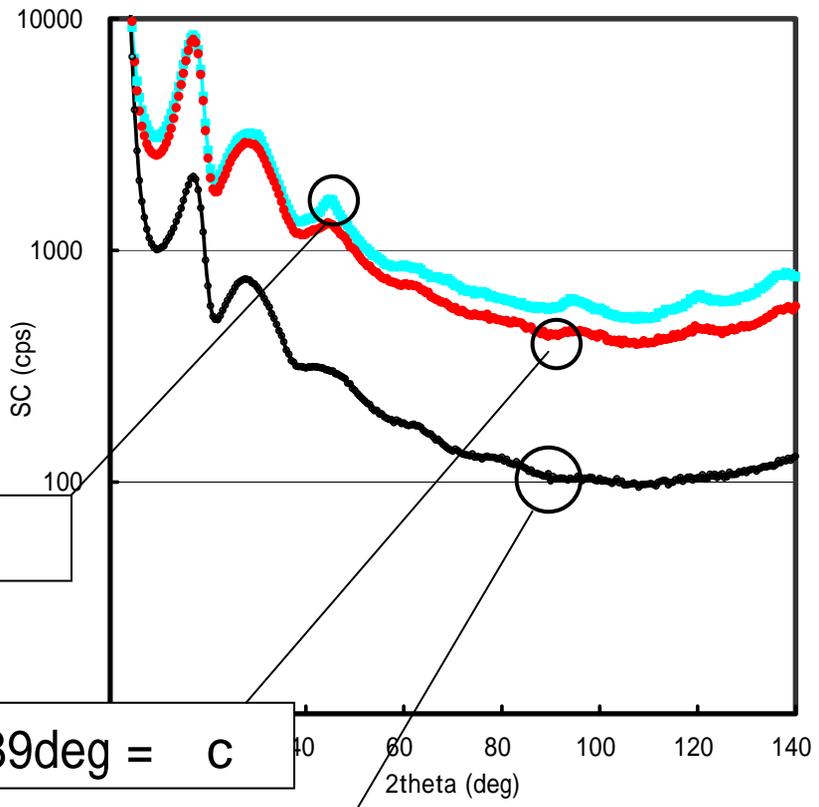
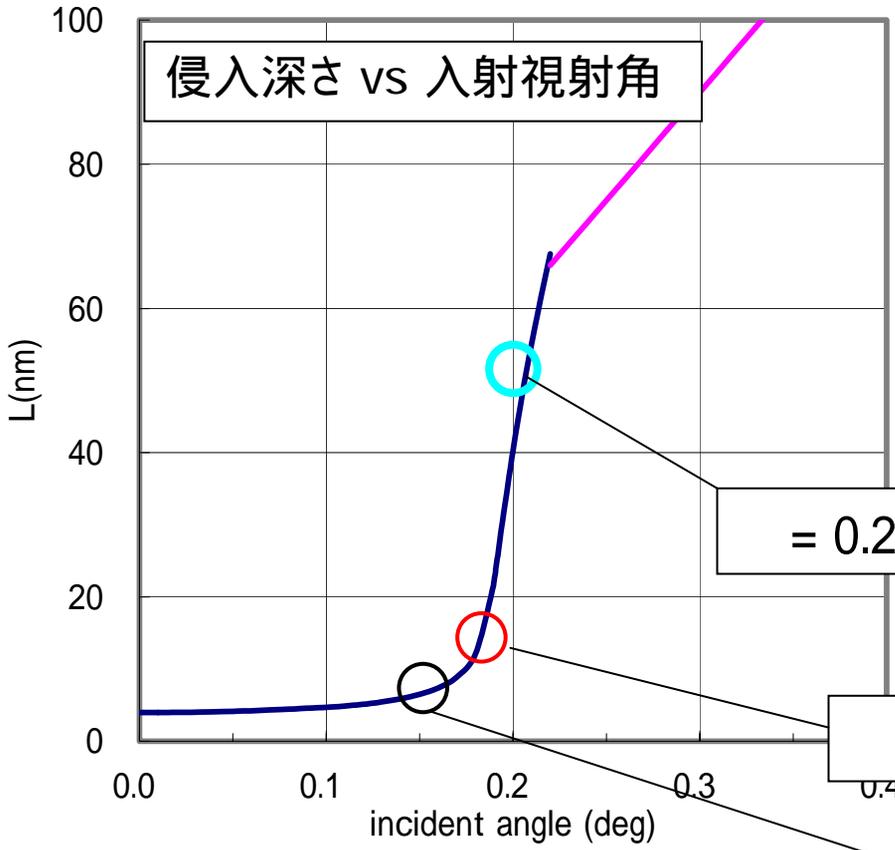
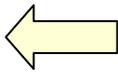
Sample: Hf<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>膜 (t30nm)

# 視斜角によるスペクトルの変化

・・・HfAlO膜 (t30nm) の場合1・・・

侵入深さが大きく変化しない領域 (0.16度以下) で測定するべき。

全反射臨界角条件では基板の情報を除去しきれない。

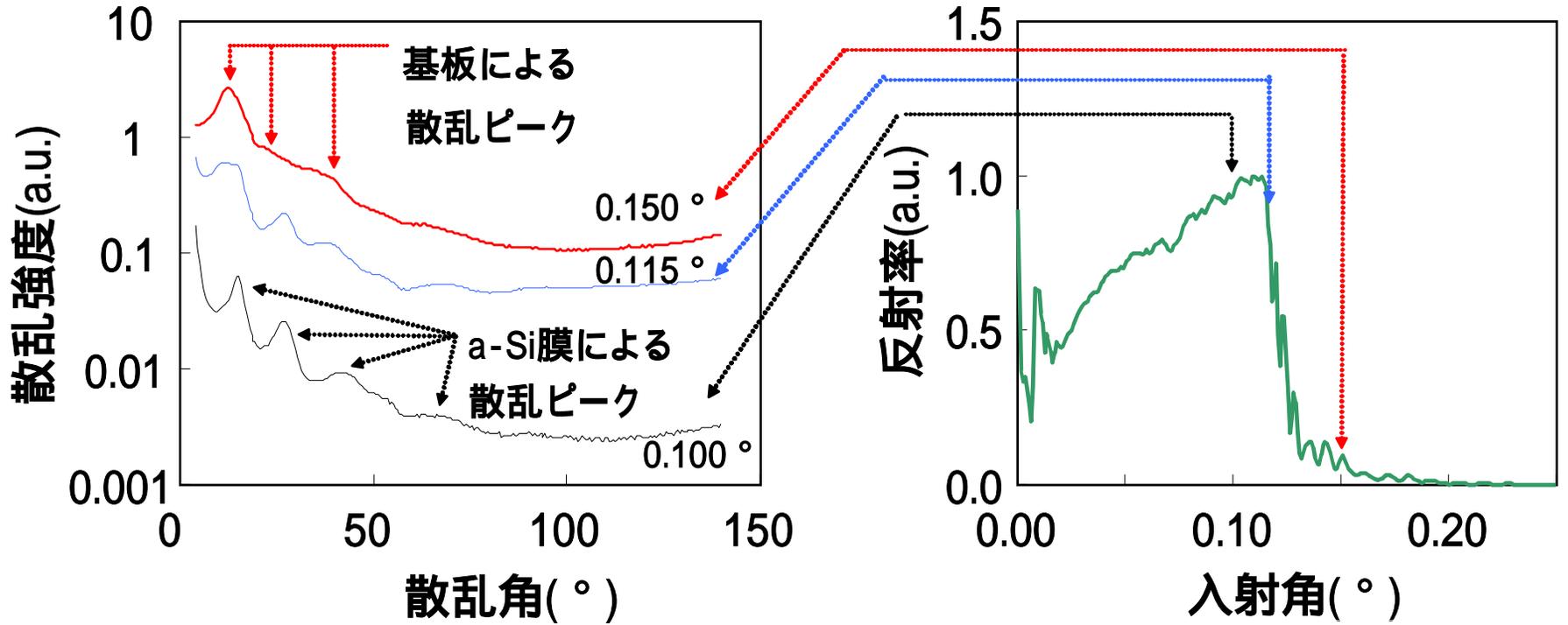


= 0.189deg = c

= 0.157deg

Sample: Hf<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>膜 (t30nm)

# 入射角と散乱スペクトル(a-Siの場合)



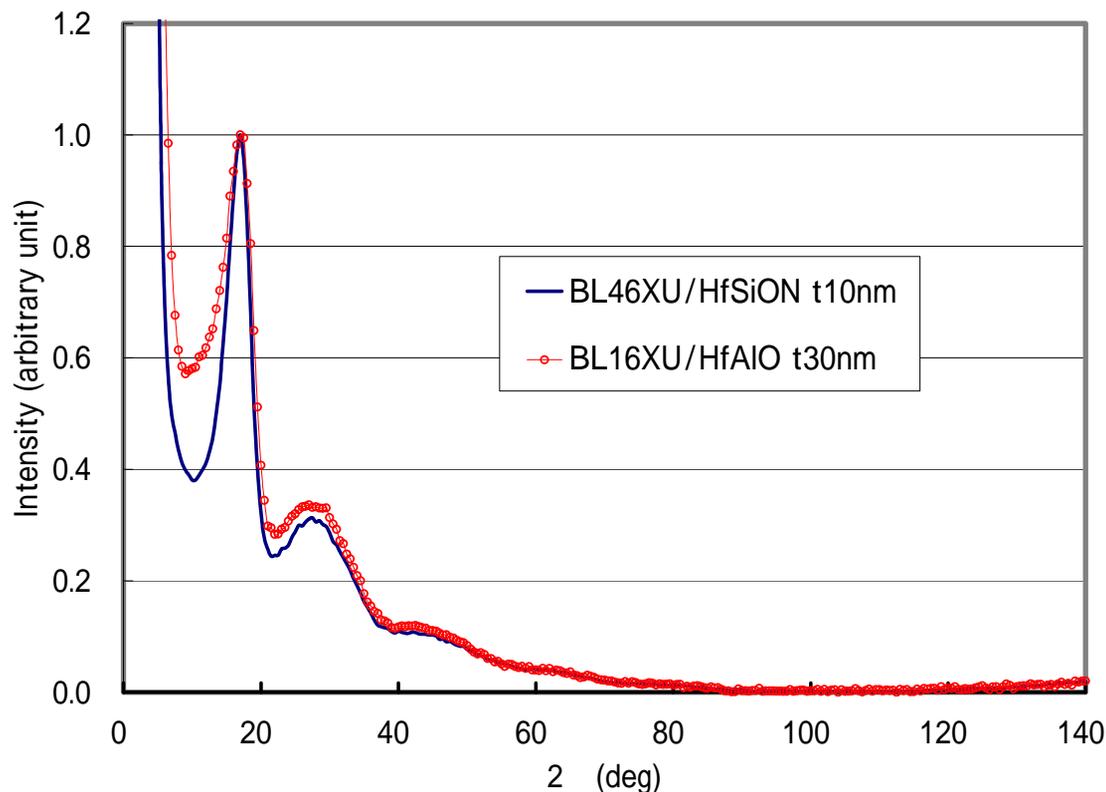
**入射角0.1°で、薄膜だけの散乱が測定可能**

## BL46XUとBL16XUの比較

GIXS実験を既に実施しているBL46XUとデータを比較した。

BL16XUは低角のBGがやや高いが、BL46XUとほぼ同程度の振動を観察できている。

尚、比較に用いた試料膜(HfSiONとHfAlO)は異なるが構造に近い非晶質膜である。



## 各社試料と実験結果概要

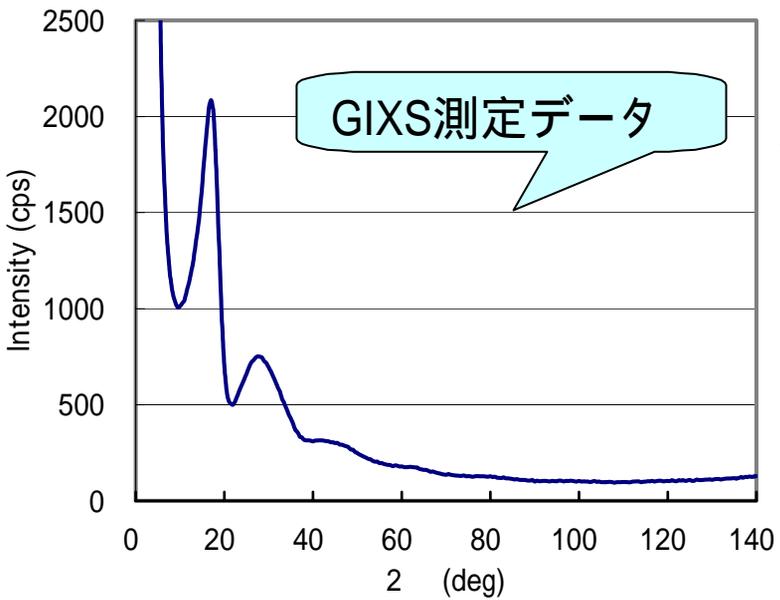
薄膜	用途	基板	作製法	厚み	結果
NiP	記録メディア		メッキ	10 $\mu$ m	メッキ膜表面の散乱を検出し解析した
a-Si	TFT	ガラス	P-CVD	42nm	a-Si薄膜の散乱を検出し解析した
SiO <sub>2</sub>	半導体デバイス	Si	熱酸化	5nm	SiO <sub>2</sub> による散乱みえず
SiN <sub>x</sub>	半導体デバイス	Si	P-CVD	1 $\mu$ m	SiN <sub>x</sub> からの散乱みえず
HfAlO	半導体デバイス	Si	スパッタ	30nm	HfAlO膜の散乱を検出し解析した

SiO<sub>2</sub>、SiNなど軽元素膜については、入射X線エネルギーを今回の15keVより低くすることにより散乱を測定できる可能性が高い。

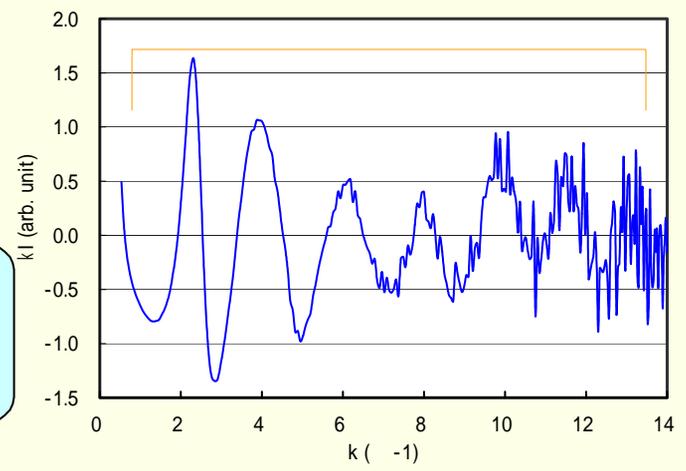
軽元素でもa-Si膜では散乱線を検出できたのでエネルギー以外の要因もあると思われる。

# 実験結果1 : HfAlO膜のGIXSデータ解析

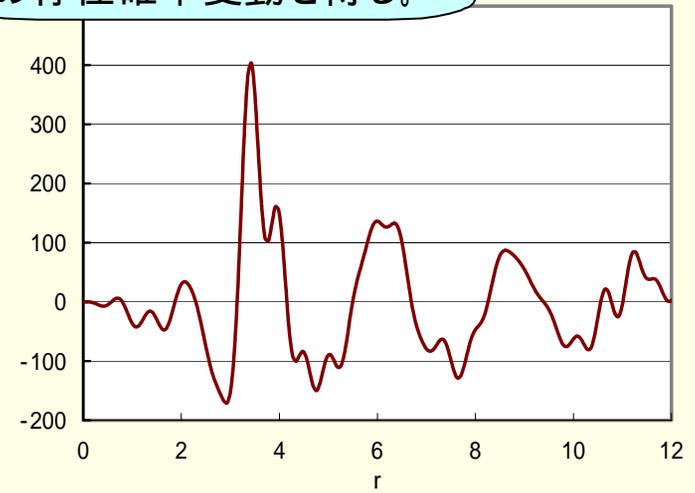
試料:  $\text{Hf}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ 膜 ( $t=30\text{nm}$ )  
 (半導体ゲート酸化膜用)  
 熱処理なし、X線回折で非晶質



Geometry補正を行い振動成分抽出



フーリエ変換により原子の存在確率変動を得る。



JASRI開発解析プログラム<sup>1)2)</sup>を使用して解析した。

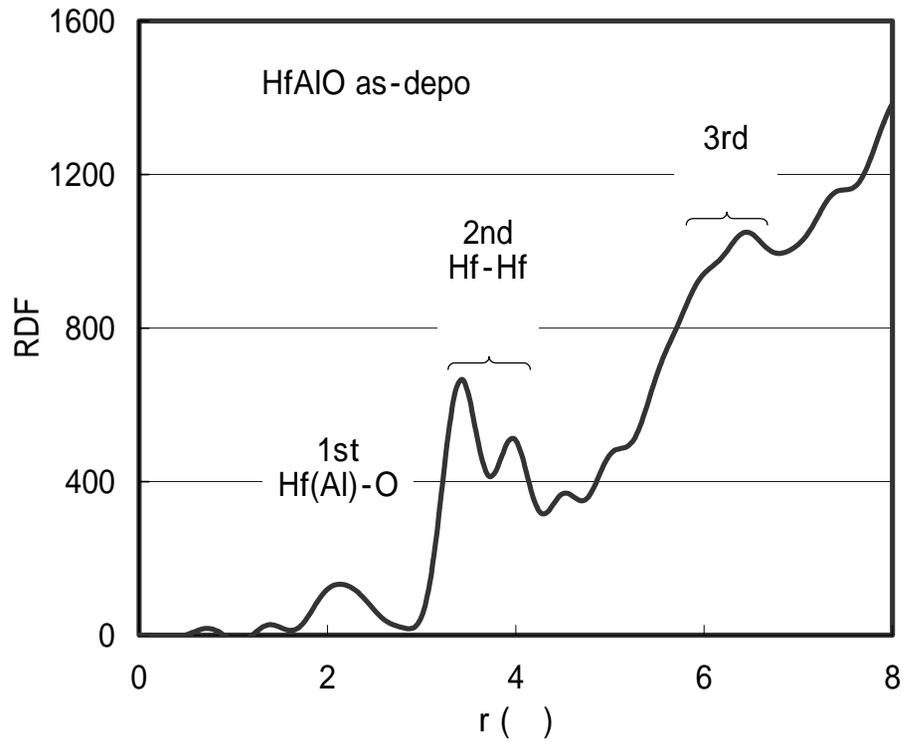
1) I. Hirose, Y. Uehara, M. Sato and N. Umesaki, J. Ceramic Soc. Jpn. 112-1, S1476-S1478 (2004).  
 2) M.Sato, T.Matsunaga, T. Kouzaki, and N. Yamada, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 803, 245-250 (2004).

# HfAlO膜の解析結果

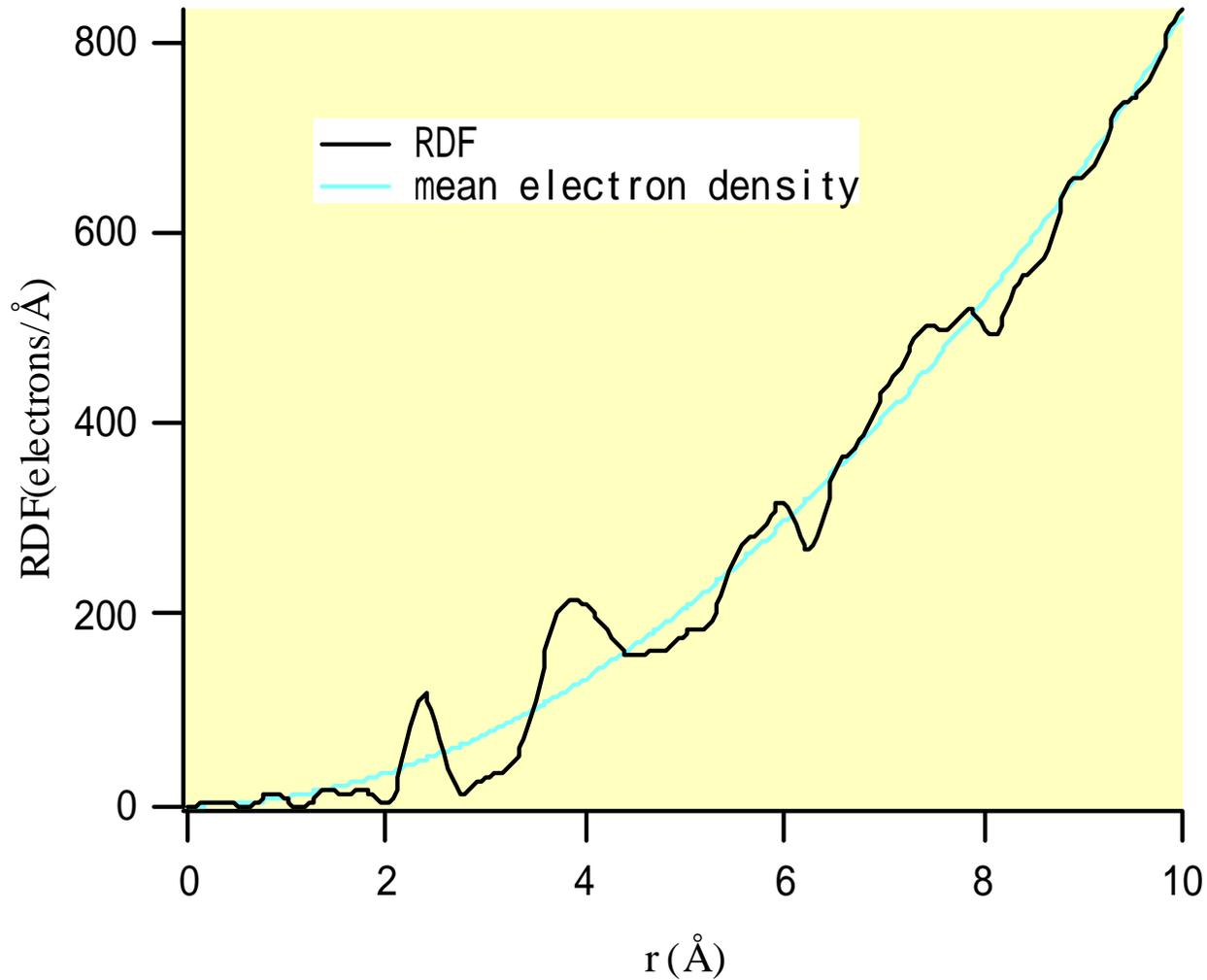
半導体ゲート酸化膜用 $\text{Hf}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}$ 膜 ( $t=30\text{nm}$ )の熱処理前の非晶質膜について解析の結果、動径分布(下図)が得られ、 $\text{HfO}_2$ 結晶と共通した構造を持つことが判った。

非晶質 $\text{Hf}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}$ 膜 ( $t=30\text{nm}$ )についての動径分布(右図)では第3配位まで明瞭に観察された。

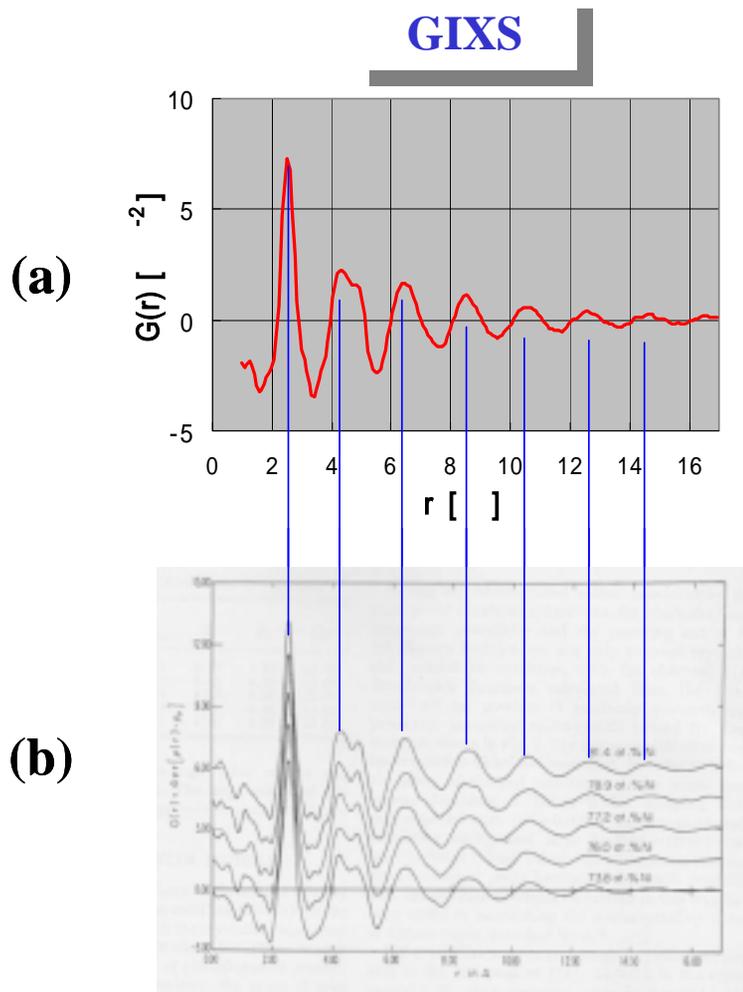
第1、第2配位(2つに分裂)は距離と形の特徴から $\text{HfO}_2$ 結晶の配位構造と共通していると言える。



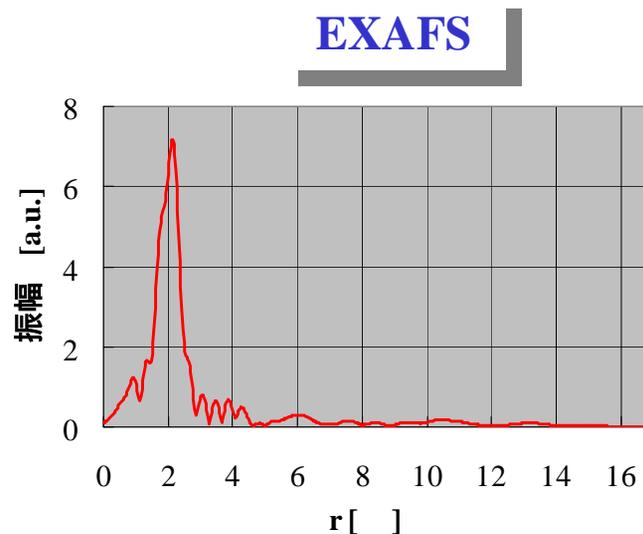
## 実験結果 2: a-Siの動径分布関数



# 実験結果3: NiP無電解メッキ膜(磁気記録媒体基板)のGIXS測定



GIXSによるNi-Pメッキ膜の還元動径分布関数 $G(r)$ 測定結果(a)とバルクNi-Pの $G(r)$ データ(b)との比較



EXAFSによるNi-Pの動径分布関数(RDF)測定結果

NiP膜最表面(深さ約10nm)の $G(r)$ がNiPバルクと同様のS/Nで得られることがわかった。

EXAFSの位相シフト(0.2-0.5 )を考慮するとRDFと $G(r)$ の第1ピーク位置はよく一致する。

EXAFSによるRDFは第2ピーク以下が識別困難であるが、GIXSの $G(r)$ は高次ピークまで測定可能である。

## まとめ

- 1) BL16XUでGIXS実験のため回折装置の改良と測定条件検討を行ない、ナノメートルオーダーの薄膜・表面でGIXS測定が可能になった。
- 2) 特に入射の視斜角条件はHfAlO膜、SiN膜、a-Si膜について詳細に検討した。
- 3) NiPメッキ膜についてEXAFSによる第一ピークと動径分布の第一ピークがよく一致することが確認でき、最表面の構造解析に有効であることが確かめられた。
- 4) HfAlO膜について得られたGIXSデータの解析を行なった結果、熱処理していない非晶質膜でもHfO<sub>2</sub>結晶と共通する構造が存在することが確認された。