

# TiO<sub>2</sub> 薄膜の5nm不完全極薄膜の薄膜密度の測定技術の調査

利用者 今瀬肇<sup>1</sup>、酒井千尋<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日本板硝子テクノロジー株式会社

## 1. はじめに

近年の薄膜製品の高機能化や高性能化に伴い、汎用的な分析装置である市販のX線回折装置を用いた測定では、通常の回折測定のみならず反射率や小角散乱の測定など広範囲な試験分析の技術が要求されている。このような試験分析において、X線反射率測定(XRR)は、数nm以下の極薄膜に対して、膜厚や密度あるいは表面と界面のラフネスの測定など、従来の測定技術では対応が困難であった薄膜の物性値に関する測定や評価を可能にした。

これらのX線反射率測定においては、測定や解析の理論や原理に対してはほぼ確立している。しかしながら、数nm以下の極薄膜の解析においては、それらの薄膜や多層膜の最表面や界面の状態の変化に伴って、薄膜の層数を増やした解析モデルや、薄膜層中での傾斜した密度分布、あるいは膜厚を超えた表面や界面のラフネスの設定など、通常ではそれらの適用に疑問な部分も解析された結果に含まれることがある。特に、数nm膜厚の薄膜の場合には、最表面部分においては理想的な3次元結晶を形成しているとは考えにくく、また、空気層などとnmオーダーで平坦でない界面を構成している可能性が高い。このような、表面や界面の状態に対して、特に中性子線を用いた反射率測定では軽元素の検出感度が高いこともあり、比較的界面の状態を正確に測定できる可能性を含んでいると思われる。また、上記のX線反射率(XRR)の測定と解析の妥当性の検証のためにも、新たに中性子線を用いた反射率測定を行い、正しい界面情報と薄膜の密度を求めると、数nm以下の極薄膜の実体を解明して製品開発の基礎データとしていきたいと考えている。

## 2. 実験方法

汎用的な真空成膜装置(マグネトロン・スパッタ成膜装置)を用いて、ガラス基板上に成膜された酸化クロム膜(Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)と、さらにその薄膜上にスパッタ成膜されたTiO<sub>2</sub>膜を測定サンプルとして用いた。今回の測定では、上記のTiO<sub>2</sub>/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Glass基板のサンプルに対して、TiO<sub>2</sub>膜の膜厚が5nmと10nmを用いた(いずれも成膜時の設定値)。

## 3. 実験結果

図1は、TiO<sub>2</sub>(5nm)/Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm)/Glass基板のX線反射率測定の結果を示した図である。X線反射率測定の結果から、上記の薄膜サンプルの膜構造は、数nmレベルの膜厚を有するが(TiO<sub>2</sub>膜:6.85nm、Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>膜:5.71nm)、それぞれの薄膜に対しては異なる密度の層を2層設定することで測定結果とのほぼ妥当な計算結果を得ている。X線反射率測定では、多くの場合にはこのように薄膜の層数を増やしながら測定結果と解析結果の一致を目指す。そのために、得られた密度の値が妥当なものであるかを検証する必要があると考えていた。

上記のサンプルに対して中性子線反射率測定を行なった結果を図2に示す。また、図2にはそれぞれの薄膜に対する散乱長密度分布の概要も示した。中性子線を用いた反射率測定では、それぞれの薄膜や基板の界面からの反射波によって形成される干渉曲線がX線反射率のものよりも単純なパターンを示す。また、散乱長密度分布の図からもわかるように、TiO<sub>2</sub>膜とCr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>膜の界面、およびTiO<sub>2</sub>膜の最表面部分の密度分布に対しては、徐々に変化している状況を再現していることがわかる。

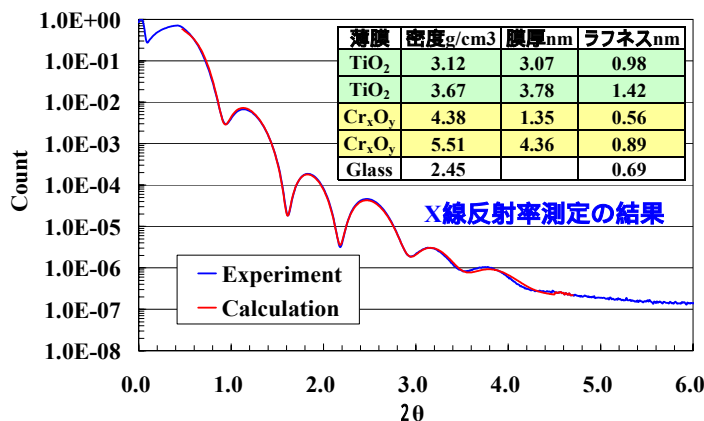


図1. 5nmTiO<sub>2</sub>膜のX線反射率測定と解析の結果

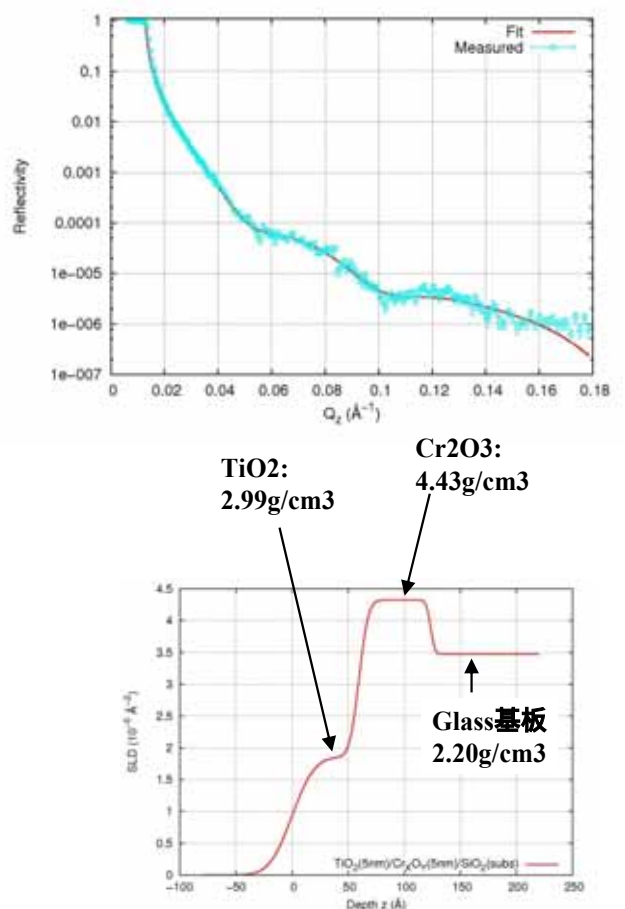


図2. 中性子線反射率の測定結果と解析結果

これらの解析の結果から得られた密度と膜厚は、X線反射率測定で得られた結果に対して、密度は大まかには似た数値に収束し、また、膜厚もオーダー的には類似の値になった。ただし、ここでは示さないが、ラフネスはオーダー的には非常に良く一致している（図3を参照）。

図4はTiO<sub>2</sub>(10nm) / Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm) / Glass基板のX線反射率の測定結果を示し、また、図5は同じサンプルの中性子線反射率の測定結果を示している。

これらの図から、TiO<sub>2</sub>薄膜の膜厚が10nmのサンプルにおいても、大まかには整合的な解析結果が得られており（X線反射率：10.79nmに対して中性子線反射率：9.13nm）、また散乱長密度分布のグラフからもTiO<sub>2</sub>薄膜中の密度の分布が成膜時の状況をよく反映したものであることがわかった。

薄膜	密度g/cm <sup>3</sup>		薄膜	膜厚nm	
	X線	中性子線		X線	中性子線
TiO <sub>2</sub>	3.12	3.00	TiO <sub>2</sub>	3.07	5.97
TiO <sub>2</sub>	3.67		TiO <sub>2</sub>	3.78	
Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	4.38	4.43	Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	1.35	6.37
Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	5.51		Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	4.36	
Glass	2.45	2.20	Glass		

図3 . 中性子線を用いた反射率測定から得られた膜厚と密度の計算値とX線反射率測定の計算結果との比較

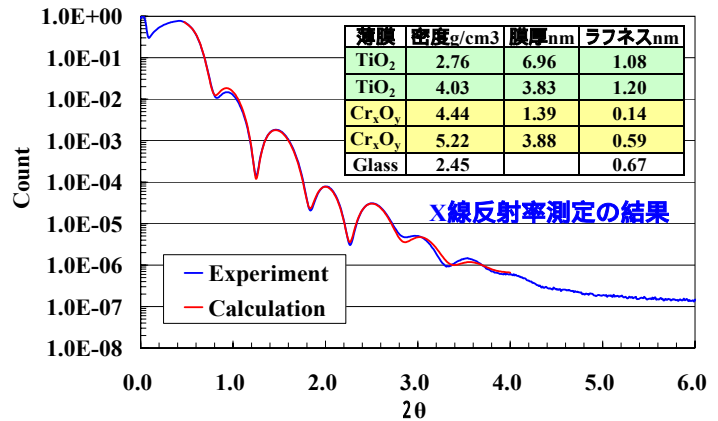
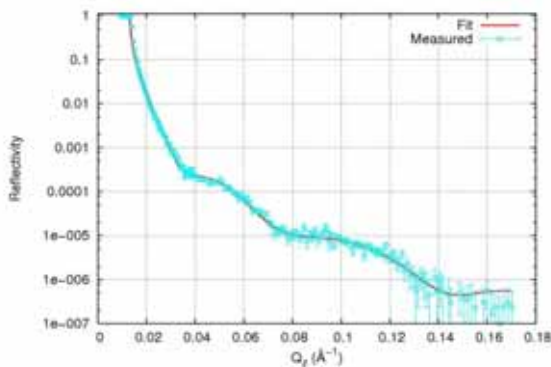


図4 . TiO<sub>2</sub>(10nm) / Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm) / Glass基板のX線反射率の測定結果



	散乱長密度	質量密度	膜厚	ラフネス	
TiO <sub>2</sub>	1.986E-06	-2	3.19 g/cm <sup>3</sup>	91.31	28.898
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.032E-06	-2	4.12 g/cm <sup>3</sup>	88.24	5.813
SiO <sub>2</sub>	3.475E-06	-2	2.20 g/cm <sup>3</sup>	基板	3

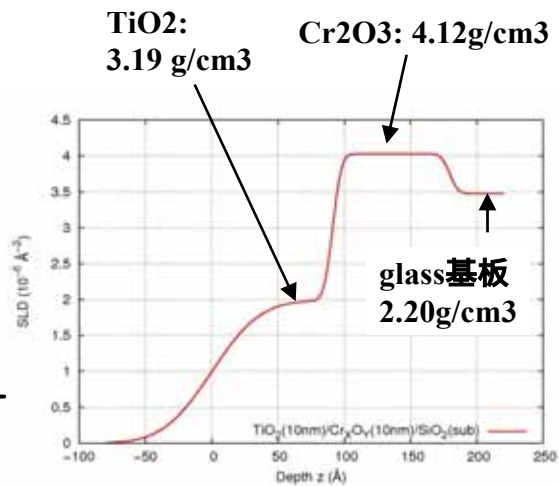


図5 . TiO<sub>2</sub>(10nm) / Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(5nm) / Glass基板の中性子線反射率の測定結果

#### 4. まとめ

JRR-3の中性子線反射率計（SUIREN）を用いたTiO<sub>2</sub>(5nmと10nm) / Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (5nm) / Glass基板サンプルの反射率の測定と解析の結果から以下のことが明らかになった。

- 1) 5nm膜厚のTiO<sub>2</sub>薄膜の密度は最も高いところでも 2.99g/cm<sup>3</sup> 前後で、TiO<sub>2</sub>結晶（ルチル：rutile）の密度(4.26g/cm<sup>3</sup>)に比べてかなり小さくなっている。また、密度の値は最表面に向かって減少している。10nm膜厚品でも同様な傾向が確認された。
- 2) TiO<sub>2</sub>薄膜の最表面とTiO<sub>2</sub> / Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>界面での密度分布は、成膜時の設計値や予測に近いものが得られた。
- 3) 中性子線反射率の測定と解析の結果はX線反射率の結果とほぼ整合的である。また、中性子線を用いた反射率測定の方が実際の薄膜の密度分布に近いと思われるが、複雑な多層膜の解析が可能か否かは不明であるので今後の課題と考えられる。

# 多層膜中の酸化物膜に挟まれる10nm金属膜の 正確な膜厚と密度の測定技術

利用者 今瀬肇<sup>1</sup>、酒井千尋<sup>2</sup>

所属 <sup>1</sup>茨城県企画部、<sup>2</sup>日本板硝子テクノロジー株式会社

## 1. はじめに(背景、目的)

ガラス基板上の薄膜には、各種の物理的な機能を有する多層膜が多く存在する。そのような多層膜の中で、酸化物/金属/酸化物/ガラス基板の膜構造を有する多層膜は、光学的特性を制御するために汎用的に用いられているものである。これらの多層膜においては、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて膜構造の正確な解析が行なわれているが、酸化物膜に挟まれて10nm以下の金属膜が存在する場合には、TEMでも画像コントラスト的に分離することはしばしば困難である。特性X線分析装置(EDX)などを用いた組成分析においても、これらの金属膜の膜厚は10nm程度と非常に薄いため十分な解析ができていない。X線を用いた反射率測定では、国内外においてもこのような多層膜の測定と解析が行なわれており、膜厚や密度の測定が行なわれているが、複数の金属膜が接する場合には十分な解析ができていないのが現状である。弊社でも、上記のX線反射率の測定と解析を行って、数nmレベルの金属膜の分離と酸化物膜を含めた多層膜の全体での膜構造解析を行なっているが、得られた結果の妥当性に対しては、未だに十分と判断できる他の評価技術を把握していない。以上の理由で、平成19年度にJRR-3のトライアルユースで行なった「数nmのTiO<sub>2</sub>極薄膜の膜厚や密度分布の解析」で、実用化が可能と判断された中性子線を用いた反射率測定を行なって、多層膜の正しい膜構造を把握し、信頼度の高い評価技術への応用を目指したいと考える。さらに、平成20年度のトライアルユースでは、2月度にもマシンタイムの確保が可能となった。そのために、平成21年度の申請予定のガラス基板上の有機単分子膜の中性子線による測定が可能かどうか調査した。これらの結果も簡単に報告する。

## 2. 実験方法

ガラス基板上の多層膜サンプルは、汎用的な真空成膜装置(マグネトロン・スパッタ成膜装置)を用いて試作されたものである。膜構造は、酸化物/金属/金属/酸化物/ガラス基板であり、既にX線反射率測定(XRR)と透過型電子顕微鏡(TEM)による観察では以下の膜構造を有することがわかっている。

ZnO(45.1)/Zn(1.2)/Ag(5.6)/ZnO(43.4)/Glass ( )内は膜厚nmを示す。

JRR-3の反射率測定装置(SUIREN)を用いた測定と解析を行って、密度(散乱長密度から計算)、膜厚、および表面と界面のラフネスの解析を行った。また、上記のサンプルに加えて、さらに膜構造が複雑な酸化物/金属の多層膜の測定も行った。

## 3. 実験結果

図1は、ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板のサンプルに対する中性子線を用いた反射率測定の結果を示している。反射率測定では、図1に示した回折角度(Q値)に対して12時間以上を要した。図1に示した測定結果から、それぞれの薄膜の界面で反射された中性子線の干渉が高感度で測定できていることがわかる。今回の測定では、それぞれの薄膜は以下のような膜厚と密度の関係であると考えられる(図2を参照)。図2は、解析された散乱長密度を実密度に変換して、それぞれの薄膜に対する膜厚を考慮して密度分布を作成したものである。基板上のZnOと最表面のZnOの密度が異なるが、ほぼ設計値に近い値が得られている。また、図3は同じ試料のX線反射率の測定と解析の結果を示している。X線を用いた場合には、反射率パターンが複雑になる傾向にある。これらの解析の結果から、中性子線とX線のそれぞれの反射率パターンから解析された多層膜の膜厚と密度は以下のように対比される。したがって、ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の試料に対しては、中性子線を用いてもX線を用いても膜厚は比較的によく求められると考えられる。さらに、複雑な多層膜に対する膜厚と密度の解析を以下に行った(図4を参照)。未だ、それぞれの変数やパラメーター(散乱長密度や膜厚など)を十分に収束できていないが、ほぼ多層膜の構造と密度を把握できるようになったと考える。これらの解析の結果から、計算された多層膜の膜構造は以下の通りである。( )内は膜厚をnm単位で表示した。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(5.0)/ZnO(15.8)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(4.8)/ZnO(7.1)/TiO<sub>2</sub>(2.8)/Ag(9.1)/ZnO(34.1)/Glass

解析の結果、得られたこれらの膜厚は、既に計測されたTEMによる値と比較してほぼ近い値を示しており、また、密度の解析結果も得られたことは、今後の多層膜の製品の評価に対しても大きな成果であると考えられる。次に、中性子線を用いた反射率測定の可否の判断をするために、2月度のマシンタイムで測定したガラス基板上の有機単分子膜(FAS)の測定結果を示す。以下の測定では、データ解析に対して十分な時間が確保出来ていないので、測定結果のみで比較して示した(図5を参照)。図5に示されるように、有機単分子膜の状態の違いによって中性子線による反射率の状態が異なることがわかった。これらの結果が、有機単分子膜の膜厚や密度分布によるものが、あるいは下地膜の膜厚の違いによるものかなどに対しては、今後、さらにX線反射率測定や全反射インプレーンX線回折の結果も比較しながら明らかにしていきたいと考えている。ただし、今回の中性子線反射率測定のトライアルユースにおいて、従来では評価が全く出来なかった、有機単分子薄膜の膜厚や密度(深さ方向の密度分布)が詳細に把握できる可能性が高まったと考えている。これらの結果を、次年度のトライアルユースや一般公募でも活用して行きたい。

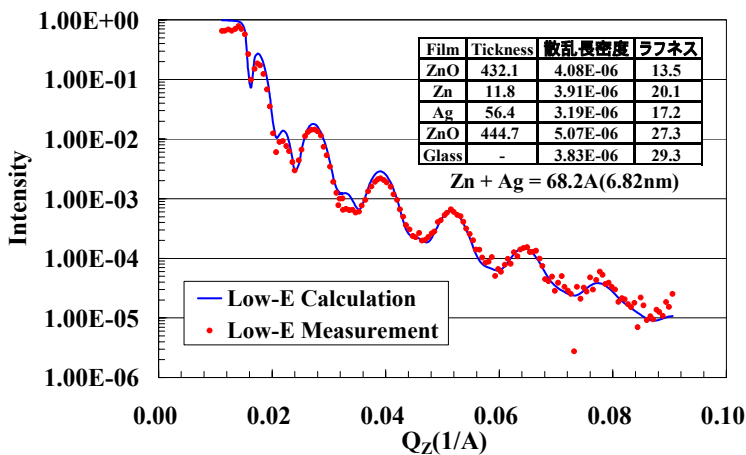


図1. ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の中性子線反射率の測定結果

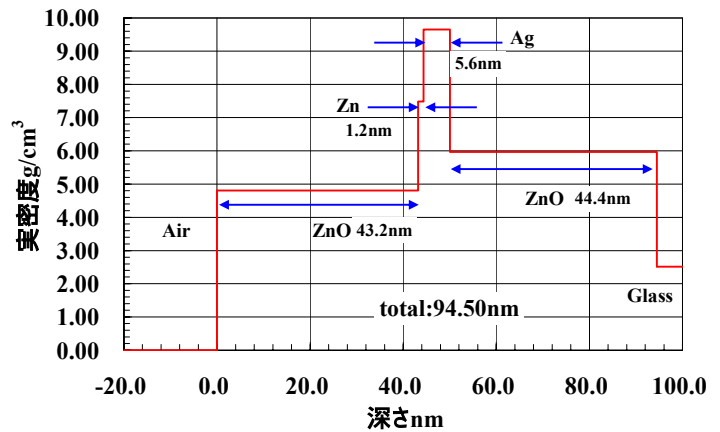


図2. ZnO/Zn/Ag/ZnO/Glass基板の密度分布の概要

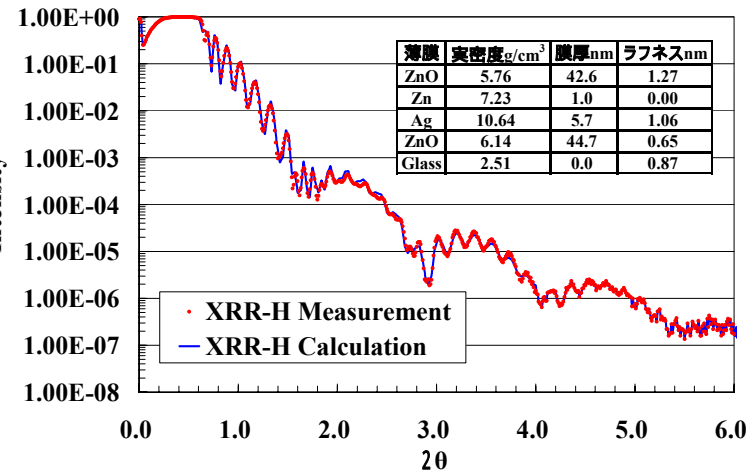


図3. ZnO/Zn/Ag/ZnO/GlassのX線反射率の解析結果

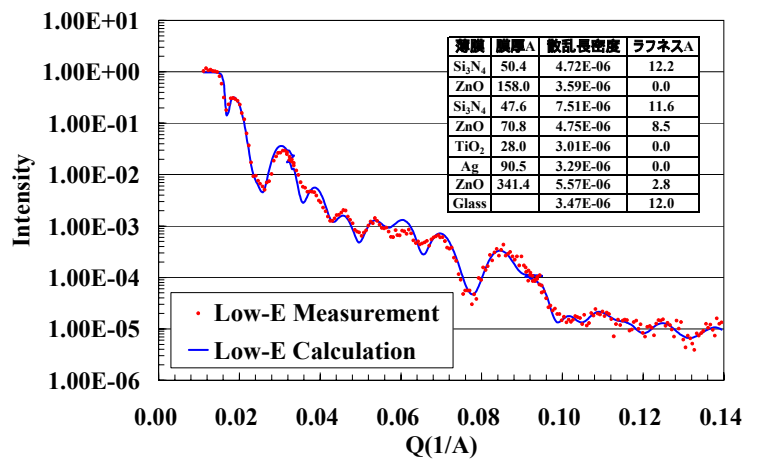


図4. 複雑な多層膜の反射率の解析結果

中性子線: ZnO(43.2)/Zn(1.2)/Ag(5.6)/ZnO(44.4)/Glass基板  
 X線: ZnO(42.6)/Zn(1.0)/Ag(5.7)/ZnO(44.7)/Glass基板

#### 4. まとめ

JRR-3の中性子線反射率計 (SUIREN) を用いて、10nm以下の金属極薄膜と酸化物膜の多層膜の膜厚と密度の解析を行った。得られた結果は、X線反射率測定やTEMなどの解析結果とも良い一致を示し、また、7層から構成される複雑な多層膜の解析も可能であることがわかった。今回のSUIRENの中性子線反射率の測定と解析で明らかになったことを以下にまとめる。

- 1) 数nm ~ 10nmの金属極薄膜を挟む多層膜の膜厚と密度の解析が中性子線反射率測定でも良好にできた。
- 2) 上記のデータ解析において、シミュレーションやフィッティングが良好な結果は、12時間から20時間の長時間の測定を行うことで得ることができる。
- 3) 企業の製品開発に重要な金属と酸化物の多層膜に対して、中性子線による反射率測定は、サンプルを非破壊で評価でき、また、各薄膜層の密度も求まることから、X線反射率では不明瞭になりやすい低密度の薄膜や界面情報の収集などに大きな期待を持つことができる。
- 4) また、次年度に向けて、ガラス基板上の有機単分子薄膜の反射率測定も行った。その結果、単分子薄膜の密度や膜厚の解析が可能なデータが得られた。従来では測定は困難であった単分子薄膜に対しても、膜厚や密度の解析できる可能性が高まった。

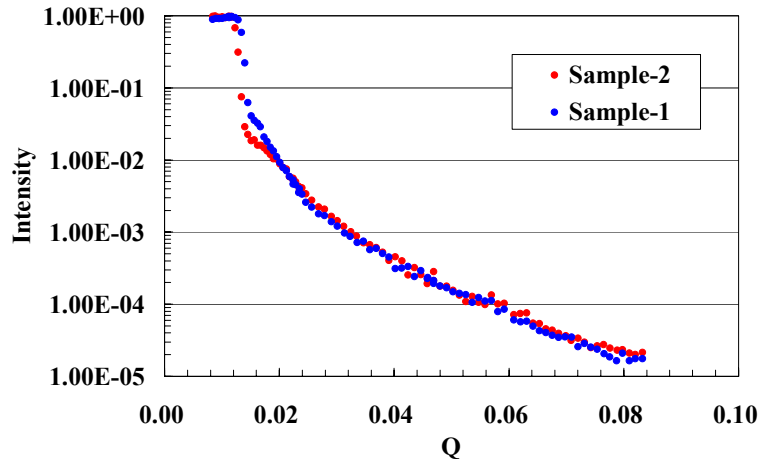


図5. 有機単分子薄膜の中性子線による反射率の測定結果の比較