

トピックス

シリコン熱酸化膜中の  $\text{SiO}_2$  結晶相

志村 考功, 梅野 正隆

大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻\*

The Crystalline  $\text{SiO}_2$  in the Thermal Oxide Layers on Si Substrates

Takayoshi SHIMURA and Masataka UMENO

Department of Material &amp; Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University

In the X-ray diffraction patterns from thermal oxide thin films on Si (001), (111), and (110) wafers, very weak diffraction peaks are observed on the low angle side of the CTR scattering from the 111 Bragg points. The intensity of the extra peak depends on the thickness of the oxide layer and it disappears when the oxide layer is removed by etching in HF solution. The intensity profile along the CTR scattering shows the Laue-function-like oscillation pattern near the extra peak, of which period corresponds to the inverse of the film thickness. The angular width of the peak perpendicular to the CTR scattering is the same order of magnitude as that of the CTR scattering from the substrate. These results indicate the existence of the crystalline  $\text{SiO}_2$  phase having an epitaxial relationship with the substrate in the amorphous oxide layer.

## 1. はじめに

マイクロエレクトロニクスデバイスの分野で、シリコンが基板材料として最も広く用いられている基本的な理由の一つは、化学的にきわめて安定な酸化膜をウエハー上に形成できることである。Si デバイスにおいて酸化膜は、高絶縁性、高安定性のため、キャパシターやゲート絶縁膜などとして、多岐にわたって重要な役割を果たしている。最近ではデバイスの微細化が進み、用いられる酸化膜が10 nm あるいはそれ以下になりつつある。21世紀初頭に市場に登場すると期待されている1 Gbit DRAM では、用いられるゲート酸化膜の厚さは5 nm 程度と予想されている。これ

は  $\text{SiO}_2$  分子が16層程度の厚みでしかない。このような状況で良質の酸化膜を得るためには、原子レベルで  $\text{SiO}_2$  酸化膜の形成を制御する必要がある。

シリコンの酸化過程は、古くから精力的に調べられているにもかかわらず、そのメカニズムは完全にわかっているとは言い難い。その主な原因として、酸化が埋もれた界面で起こることが挙げられる。近年、種々の分析機器の発達によりその知見は増しつつあるが、依然として多くの問題が残されている。その原子構造についても種々の説がある。膜はアモルファス  $\text{SiO}_2$  であるが界面近傍に何らかの遷移領域が存在する、というのが一般

\* 大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻 〒565 吹田市山田丘 2-1  
TEL 06-879-7282 FAX 06-879-7282 e-mail shimura@prec.eng.osaka-u.ac.jp

的である。しかし、その遷移領域にトリジマイト、クリストバライト、あるいはコーサイトなどの結晶質  $\text{SiO}_2$  が存在するという報告がある一方で、結晶質は存在しないという報告もあり、その見解は一致していない<sup>1-5)</sup>。酸化膜の構造を知ることは、原子レベルでの酸化機構の理解に不可欠であり、それだけに今後電子デバイスの微細化に伴い、より良質な酸化膜の需要が高まるにつれ、結晶相の有無、界面構造等を明らかにすることは重要となってくる。

X線回折法は、バルク物質の結晶構造を解析するには非常に有効な手段である。しかし、この方法が表面の構造の研究に用いられることはあまりなかった。その主な理由は、X線は物質との相互作用が非常に小さいため、表面からの散乱が弱く測定が困難であったからである。ところが現在では、放射光という高輝度光源の出現により、今まで測ることのできなかつた表面からのX線の散乱を測定できるようになった。一旦、表面からの散乱を測定できるようになれば、今まで欠点であった物質との相互作用が小さいということが、逆に表面構造解析手法としての注目すべき特長となっている。即ち、解析には一回散乱だけを考えるだけで良い運動学的回折理論を用いることが可能であり、定量的な解析を容易に行うことができるうえ、吸収が少ないことから埋もれた界面の情報を試料を破壊することなく得ることができる。これらの特徴により、不確定な要因が少ない、非常に信頼性の高い結果を得ることができる<sup>6,7)</sup>。

我々はこの様な特徴を生かして、シリコンの熱酸化膜の構造をX線を用いて調べてきた。その結果、結晶相が界面近傍だけでなく、酸化膜全体に広く分布しているということを示す実験結果を得ることができた<sup>8-12)</sup>。これは、今まで非晶質と考えられてきた酸化膜の描像とは大きく異なり非常に注目すべき結果である。また、(100)、(111)、(110)面のそれぞれの結果を総合すると、

酸化膜中結晶相の構造は、基板シリコン結晶のシリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入り、面内方向には格子整合し、表面垂直方向に約2倍に伸びた構造であることが予想される。つまり、基板の構造が酸化膜の構造に反映していると考えられる<sup>13-15)</sup>。このことは、Si熱酸化膜に関する多くの実験結果が、面方位依存性を示すことと関連し大変興味深い。ここでは、このような構造モデルを建てるに至った過程を概説したい。

## 2. $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$

### 2.1 実験事実

酸化膜中に結晶相が広く分布しているというモデルの元になったX線回折実験事実をまとめると以下ようになる。ここでは、試料として、CZ, p型, Si(001)ウエハーを900°CでDryO<sub>2</sub>熱酸化により作製したものをを用いた場合の結果を示すが、結晶種類や酸化条件による本質的な変化は認められない。測定には高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-4Cの結晶分光型6軸回折計及びBL-18Bの巨大分子用ワイセンベルグカメラを用いている。

1. 熱酸化したSi(001)ウエハーからのX線散乱強度分布において、逆空間の1, 1, 0.45近傍に、新しいpeakが観測された。我々はこれをextra peakと呼んでいる(図1)。逆空間の他の場所についても測定を試みたが、今のところ、1, 1, 0.45以外では新しいpeakは観測されていない。
2. extra peakの強度は、膜厚が厚い程強く、エッチングにより膜を取り除けば消えてしまう(図2, 図5)。
3. extra peakは、CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱上に正確に乗っているスポット状の散乱であり、アモルファス相からのハローパターンとは異なる(図3)。
4. extra peakの面内方向の幅はCTR散乱と同程度である(図4)。

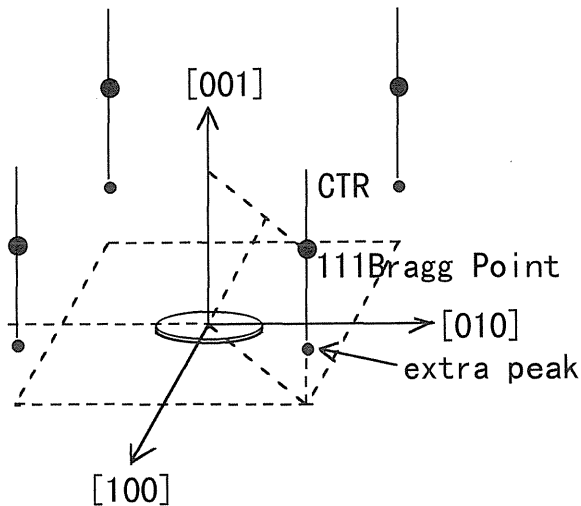


Figure 1. Schematic representation in reciprocal space around the 111 Bragg points of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  Sample.

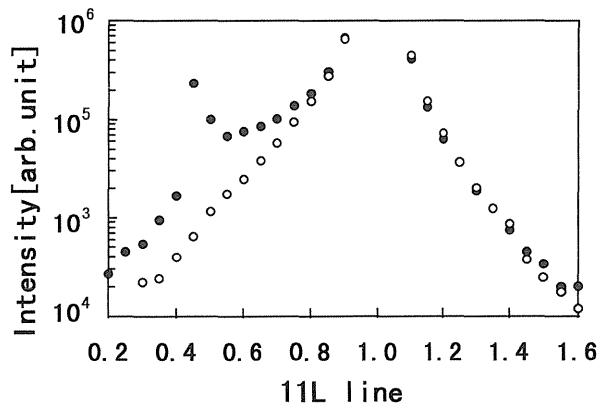


Figure 2. Intensity distributions of the CTR scattering elongated from the 111 Bragg point. Solid circle for the sample of 700 Å thickness. Open circle for the sample where the thermally oxidized layer was removed by etching with HF.

5. extra peak は、表面法線方向にラウエ関数的強度分布を持つ。またその周期は酸化膜厚の逆数に対応している (図 5)。

## 2.2 モデルの構築

前節で述べた extra peak は、酸化膜をエッチングで除去すれば消えてしまうことから、酸化膜からの散乱であると考えられる。酸化による基板結晶の表面近傍での歪みの効果の可能性もないわけではない。しかし、図 5 で見られるように、非常にはっきりした強度振動が観測されて

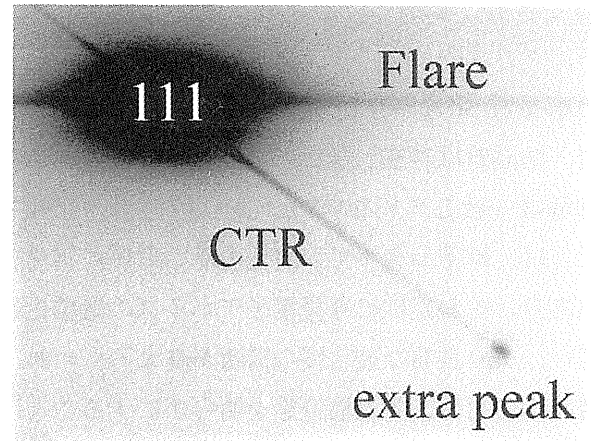


Figure 3. Oscillation photograph taken around the 111 Bragg point from the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  sample using an imaging plate detector.

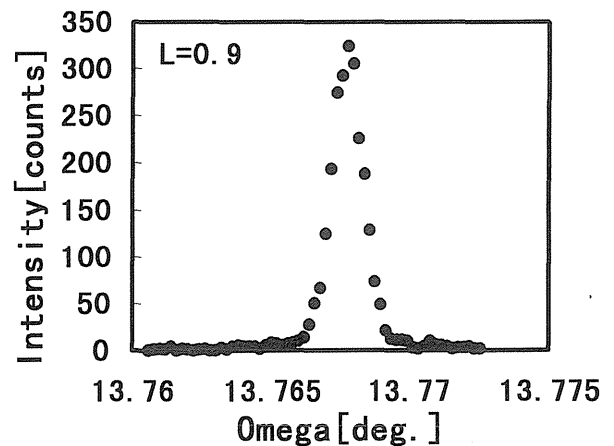
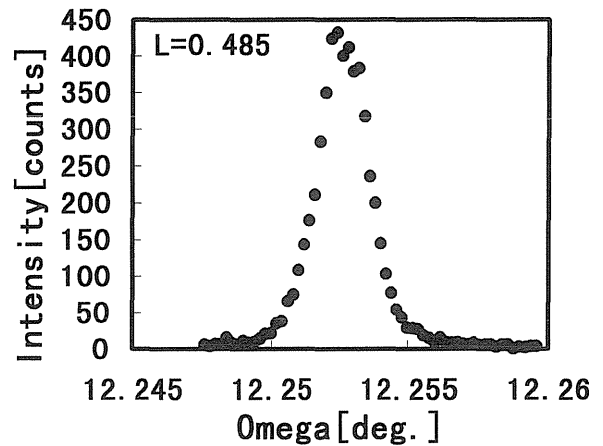


Figure 4. Intensity profiles perpendicular to the CTR scattering. (a) for the CTR scattering at 0, 0, 0.9, (b) for the extra peak at 0, 0, 0.485.

いる。この様な振動は、かなりはっきりとした 2 つの界面からの散乱の干渉でなければならず、基板結晶の歪みが、基板内部において、ある境界

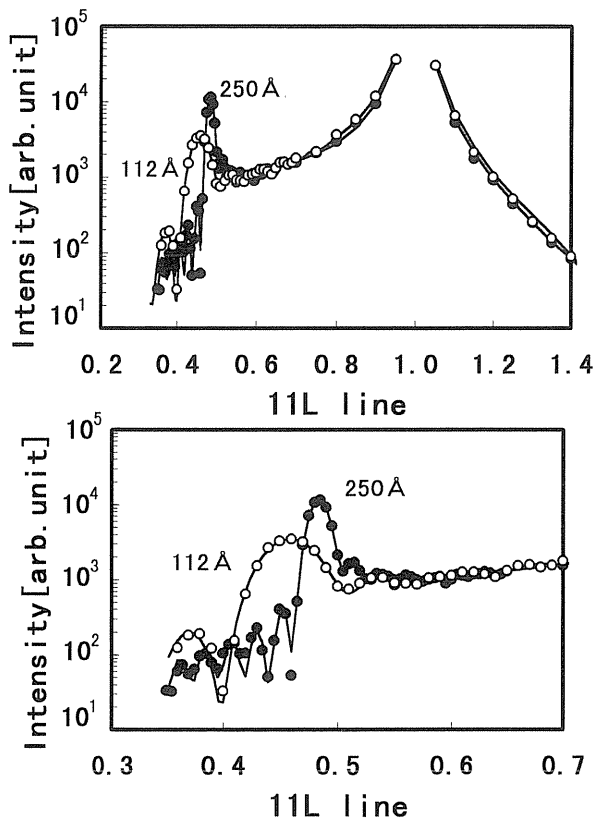


Figure 5. (a) Intensity distributions along the CTR scattering around the 111 Bragg point. (b) the enlargement around the extra peak. Solid and open circle represent the samples with oxide thickness of 250 and 112 Å, respectively. Solid curves show the model calculations.

を境に突然消えてしまうとは考えにくい。また、アニール処理を施しても extra peak は基本的には変化しないことから、この peak は酸化膜からの散乱と考えても良いであろう。

extra peak は、00L ライン上、いわゆる specular line 上ではなく、11L ライン上に観測された。結晶構造を持たない薄膜が層状に積み重なった時、00L ライン上に散乱ピークが観測されることがあるが、それ以外の場所にピークが観測されることはない。これは、extra peak が結晶相からの散乱であることを意味している。

上述したことから、extra peak を酸化膜中の結晶相のブラッグ散乱であると考え、その結晶の大きさは extra peak の幅から見積もることができるはずである。通常、X 線回折においては、結晶のサイズが微粒子の様に小さくなると、

そのブラッグ散乱の幅は結晶のサイズの逆数に対応して広がる。ところが、extra peak の幅は、面内方向については基板結晶からの散乱である CTR 散乱と同程度に狭い。また、法線方向については、膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布になっている。これらの特徴は、結晶性の薄膜からの散乱と酷似しており、単純に考えれば、酸化膜全体が結晶であるということになる。しかし、この様なことは他の手法による実験結果からは考えにくく、また、観測された extra peak の強度は、膜全体が結晶であると考えするには弱すぎる。そこで、extra peak の面内方向の幅が狭く、かつ法線方向には膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布を持ちながら、extra peak の強度は十分弱くなる様なモデルを考えなければならない。そこで提案されたのが、SiO<sub>2</sub> の微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保ちながら酸化膜中に広く分布しているというモデルである。酸化膜中に微結晶がランダムに存在すれば、それらからのブラッグ反射はその大きさの逆数に対応して広がってしまう。しかし、微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保つことにより、微結晶同士がたとえ離れていてもそれぞれの微結晶からの散乱は in-phase で干渉し、鋭い反射になると考えられる。一方で、その強度は微結晶の量によって決まることになる。

### 2.3 結晶の構造

次に問題になるのが結晶構造である。通常の構造解析では、数百、数千ものブラッグ反射の位置と強度が測定される。しかし、今回測定されている独立なブラッグ反射はただ一つであり、通常の構造解析は不可能である。そこで、我々ができることは、ある構造を仮定したときに、そのモデルが我々の測定した実験結果を満足するかどうかを確認することである。最低限満足しなければならないことは、1, 1, 0.45 近傍にブラッグ反射を持つ構造でなければならない。そこで、Ourmazd

等によるトリジマイト型構造<sup>2)</sup>や Hane 等によるクリストバライト型構造<sup>4)</sup>など、今までに SiO<sub>2</sub>/Si(001)の界面遷移層での SiO<sub>2</sub> 結晶構造として提案されているものについて調べた<sup>8)</sup>。それらのなかで最も良い結果を示したのが、Hattori 等の論文<sup>16)</sup>に描かれていた擬クリストバライト構造である。図 6 にその構造を示す。シリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入り込んでおり、面内の格子定数は基板のシリコン結晶と整合しており、法線方向に約 2 倍に伸びた構造になっている。この構造は、立方晶が正方晶に歪んでいるということを除けば、基本的には  $\beta$ -クリストバライト構造と同じである。しかし、ボンド間角度

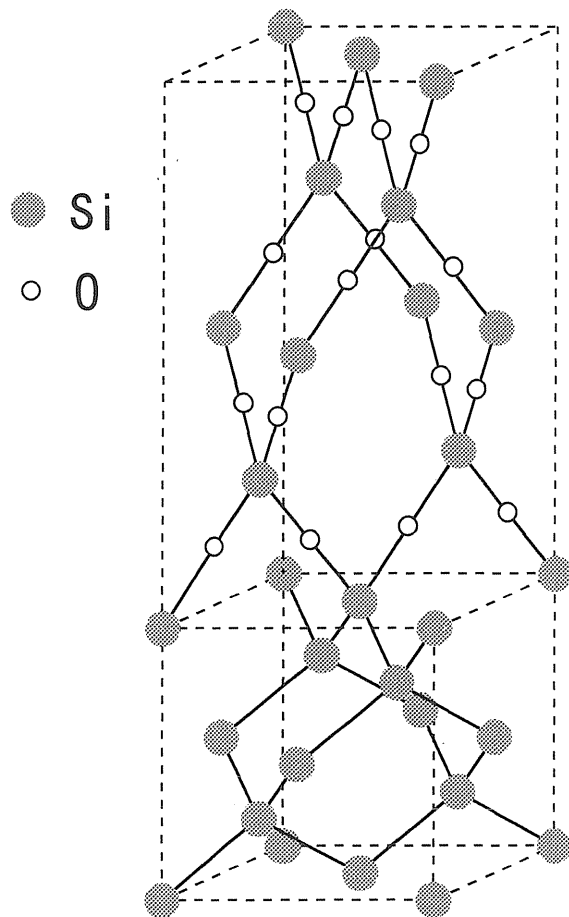


Figure 6. Pseudo-cristobalite structure of the crystalline SiO<sub>2</sub> on the Si(001) substrate. O atoms are located between silicon atoms. The lattice spacing perpendicular to the interface is approximately twice as that of the Si substrate, while the lattice is fitted to the substrate at the interface.

は、 $\beta$ -クリストバライト構造とは大きく違っており不自然さは避けられない。我々としては、この構造に固執するわけではないが、今まで試みてきた構造の中では、次節で示す点から見ても、この構造が最も良く実験データを再現できるものであるといえる。

## 2.4 実験データの再現

擬クリストバライト構造を持つ微結晶が、基板とエピタキシャルな関係を保ちながら、酸化膜中に広く分布しているというモデルを仮定して、extra peak を含む CTR 散乱の強度分布を計算したものが、図 5 に実線で示されている。観測結果を非常に良く再現していることがわかる。そこで用いられたパラメータ等についての詳細は文献<sup>9)</sup>を参照して頂きたい。最小二乗法によって得られたパラメータから、酸化膜中の微結晶は、界面で約10%の占有率であり、界面から離れるに従って徐々に減少するという結果が得られる。これらから酸化により SiO<sub>2</sub> の結晶相が界面にできるが、酸化が進み界面が進行するにつれ、残された結晶相は次第にアモルファス構造へと緩和していることが推測できる。

一旦パラメータが決まれば、それを用いて微結晶の他のブラッグ反射の強度を計算することができる。それを示したのが表 1 である。指数は、シリコン基板の指数で表してある。全体の散乱強度と共に、微結晶、基板からの寄与をそれぞれ強度で示してある。ここに示されていない反射(例えば、0, 0, 0.45などの低角の反射)は、擬クリストバライト構造の禁制反射に当たるので表からは除いてある。この表からも 1, 1, 0.45近傍の反射が最も観測されやすい反射であることがわかる。この計算の中には考慮しなかったが、微結晶中の原子の結晶性の乱れを考慮すれば、比較的値の大きな 0, 0, 3.6近傍等の高次の反射における微結晶からの散乱の寄与は、表 1 よりさらに小さくなる。実験において、1, 1, 0.45近傍以外のブラッ

Table 1. Intensities of Bragg reflections from crystalline SiO<sub>2</sub> calculated by using the parameters of the least-squares fitting.

h	k	l	I(total)	I(SiO <sub>2</sub> )	I(CTR)
0	0	3.60	1863	825	225
1	1	0.45	4280	3608	119
1	1	3.15	73	591	311
1	1	4.05	11	6	1
2	0	0.90	33	24	1
2	0	4.50	6	5	1
2	2	0.90	18	20	1
2	2	1.80	21	17	1
2	2	2.70	7	2	2
2	2	3.60	648	166	167
2	2	4.50	25	3	11
3	1	0.45	196	49	64
3	1	1.35	436	161	144
3	1	2.25	30	67	8
3	1	3.15	105	30	230

グ反射を観測できなかった理由として考えることができる。

通常 Si から SiO<sub>2</sub> が成長する際には、ボンド長から約2.2倍の体積膨張を伴うと考えられている。擬クリストバライト構造は、面内方向には基板と整合しているの、法線方向への膨張がそのまま体積膨張となる。我々の結果では、擬クリストバライトの法線方向の格子定数は、シリコンの格子定数 (5.43 Å) の2.08~2.23倍となった。この値は、通常考えられている体積膨張率にはほぼ等しい。

## 2.5 酸化条件による変化

前節までは、代表的な例として CZ, p 型基板で、DryO<sub>2</sub> 熱酸化した例について述べた。現段階では系統的な測定までは行っていないので、定量的なことは言えないが、CZ, FZ, p 型, n 型, DryO<sub>2</sub>, WetO<sub>2</sub> 酸化, 酸化温度等を変えても基本的には同様の結果が得られている。また、酸化後に窒素雰囲気中で950°Cで1時間のアニール処理をしても、ピーク位置と強度に僅かな変化は見ら

れたが基本的な特徴は変わっていない。この様なことから、我々が観測した extra peak は特別な試料においてのみ観測されるものではなく、通常の熱酸化膜で一般的に観測される安定な構造によるものだと考えている。

## 3. SiO<sub>2</sub>/Si(111)

### 3.1 SiO<sub>2</sub>/Si(111) 4° off

(001)面以外の方位の基板上的熱酸化膜についても extra peak が観測されるかどうかを調べてみる必要がある。そこで、SiO<sub>2</sub>/Si(111) 4° off について調べてみた<sup>13)</sup>。用いた基板は、表面が111格子面から11 $\bar{2}$ 方向へ約4°傾いている。その結果、111から延びる CTR 散乱の低角側のほぼ0.44, 0.44, 0.52の位置に extra peak を観測することができた。111ブラッグ点周りの回折パターンを図7に示す。また、その逆空間上の位置を模式的に図8に示す。基板表面が111の結晶面より11 $\bar{2}$ 方向へ傾いているのと共に CTR 散乱も傾斜している。興味深いことに、extra peak は傾斜した CTR 散乱上にあることがわかる。図9に extra peak 近傍の強度分布を示す。(001)面の時と同様に膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的強度分布を持っていることがわかる。そこで、この様な extra peak についても酸化膜中に基板とエピタキシャルな結晶相を考えることによって説明することができるかどうか確かめた。まず、酸化膜中の結晶相の構造を図10に示す様に仮定した。ここでは(001)面と同様に、酸化膜の構造は面内方向には基板と整合性を保ったままで、法線方向には約2倍に延び、シリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入った構造になっている。この構造を規則的なステップとテラスによって傾けた基板 Si 表面上に単純に積んだのが図11(a)である。酸化膜からの寄与を強調するために、酸化膜全体を結晶相としている。(a)をフーリエ変換して回折パターンを計算したものが(b)である。基板シリコン結晶の000, 111ブラッグ点から

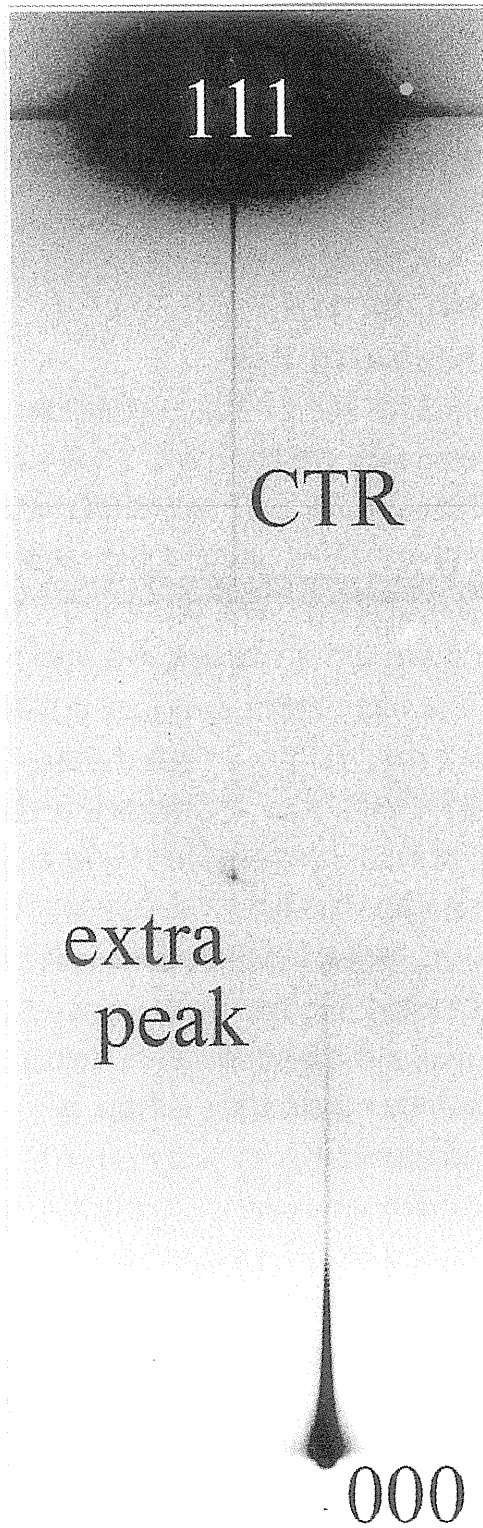


Figure 7. Oscillation photograph for the SiO<sub>2</sub>/Si(111) 4° off sample of 860 Å using an imaging-plate detector. The large spot denoted 111 is the 111 Bragg point of the Si substrate; the sharp streak emerging from it is the CTR scattering. The position of the direct spot of the incident beam is indicated 000. The extra peak is located just on the CTR scattering from the 111 Bragg point.

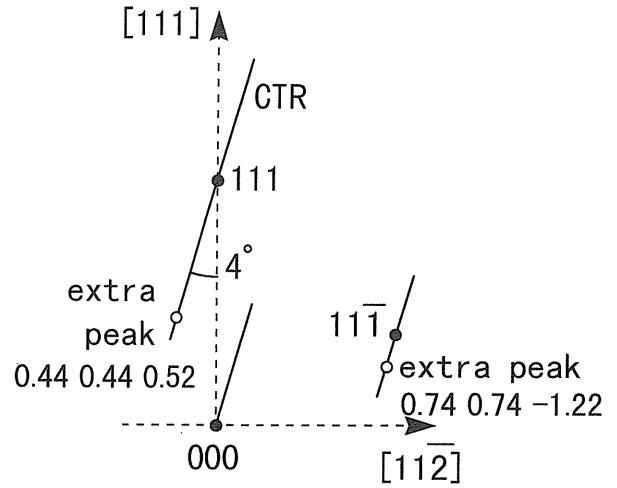


Figure 8. Schematic representation in reciprocal space around the 000, 111, and 111̄ Bragg points of SiO<sub>2</sub>/Si(111) 4° off sample.

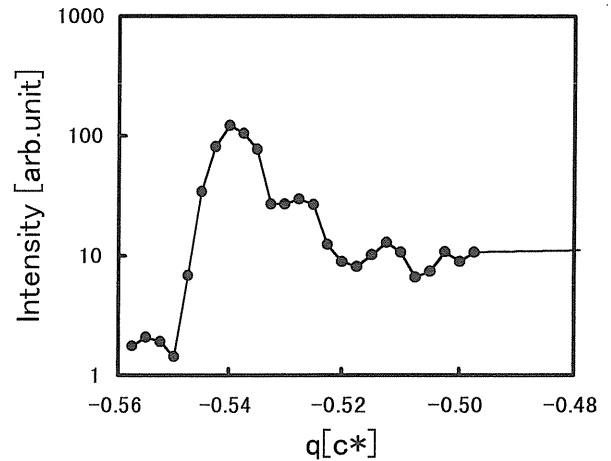


Figure 9. The intensity profile of the CTR scattering around the extra peak for the SiO<sub>2</sub>/Si(111) 4° off sample.

延びている CTR 散乱が基板表面法線方向に傾いていることがわかる。また、111ブラッグ点から低角側へ延びる CTR 散乱上に、実験結果と同じように extra peak を再現できていることがわかる。酸化膜中結晶相が基板と無関係に酸化膜中に存在していたら extra peak の位置は基板表面の僅かな傾きとは関係なく変わらないはずである。ところが、extra peak は傾いた CTR 散乱上に観測された。これは、酸化膜中結晶相が基板とエピタキシャルな関係を保ち、基板の傾きを忠実に反映していることを示している。

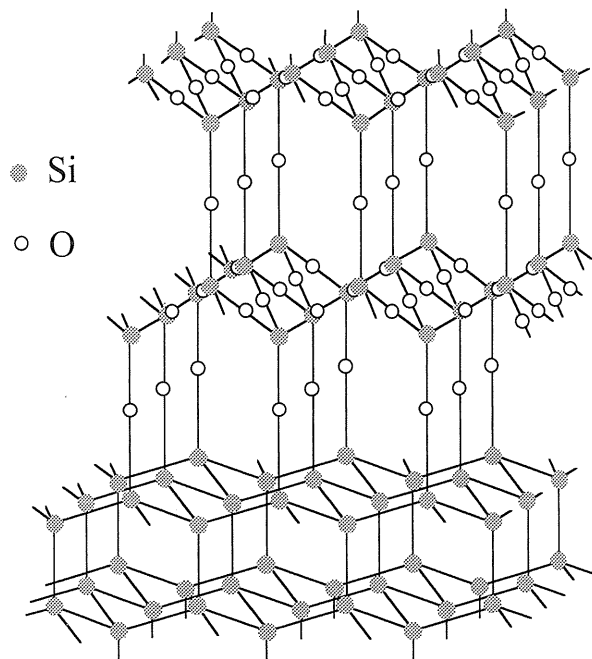


Figure 10. A possible structural model for the crystalline  $\text{SiO}_2$  in the oxide layer on the  $\text{Si}(111)$  surface.

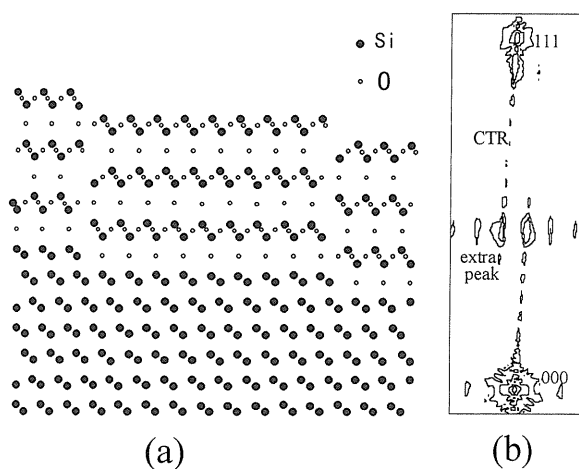


Figure 11. (a) Schematic illustration of the structural model for the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  off sample. The symbols  $\bullet$  and  $\circ$  represent Si and O atoms, respectively. (b) Diffraction pattern obtained by a Fourier transform of the model in (a). Two peaks are produced on the CTR scattering elongated from the 111 Bragg point and on the specular reflection from the 000 point.

図11(b)においては、000から延びる CTR 散乱上にも extra peak が現れている。これは実験結果と一致しない。そこで、基板と酸化膜の界面構造として図12(a)に示すモデルを採用してみた。この界面構造モデルは、ミスフィット率がかなり

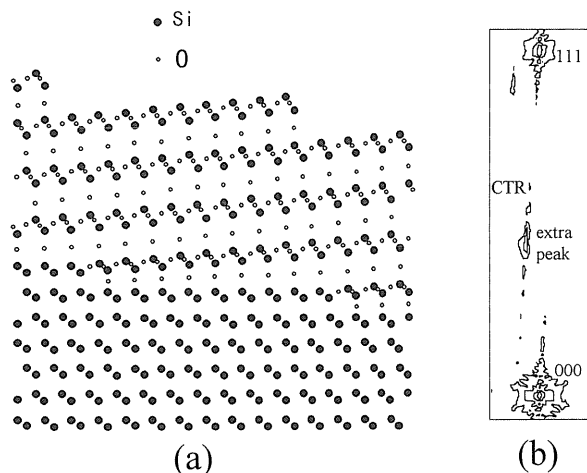


Figure 12. (a) Schematic illustration of the modified structural model for the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  off sample. The symbols  $\bullet$  and  $\circ$  represent Si and O atoms, respectively. (b) Diffraction pattern obtained by a Fourier transform of the model in (a). A peak is reproduced on the CTR scattering elongated from the 111 Bragg point, while no peak exists on the specular reflection from the 000 point.

違うものの、GaAlAs on GaAs (001)等の微斜面上へのヘテロエピタキシャル成長で考えられているものと同じものである<sup>17,18</sup>。(b)に(a)をフーリエ変換して計算された回折パターンを示す。図11(b)と同様に extra peak が111ブラッグ点から延びる CTR 散乱の低角側に再現されていることがわかる。ところが、000から延びる CTR 散乱上には図11(b)で見られた extra peak は現れていない。これは実験結果と非常に良い一致である。

$\text{Si}(111)$   $4^\circ$  off 上の酸化膜については、 $11\bar{1}$ から延びる CTR 散乱の低角側にも extra peak を観測することができた。その位置は、0.74, 0.74, 1.22である(図8)。また、この peak 近傍の強度分布を図13に示す。今までと同様にラウエ関数的な強度分布をしており、その周期は膜厚の逆数に対応している。したがって、この peak も酸化膜中の結晶相のブラッグ反射と考えることができる。 $11\bar{1}$ ブラッグ点の低角側に観測された extra peak は、111ブラッグ点の低角側に観測された extra peak と同様に、図12(a)のモデルによってほぼ再現することができる。(その位置に僅かな違いがみられたが、図12(a)の格子を少しひずま



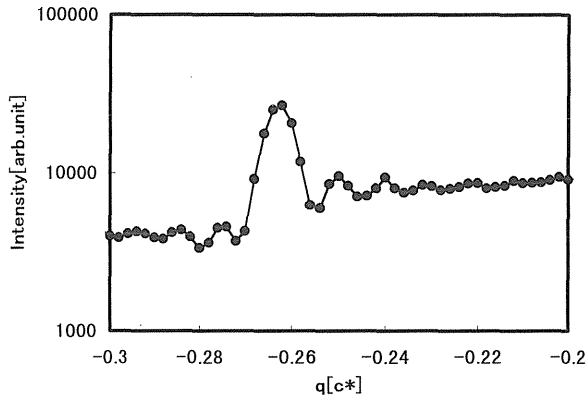


Figure 13. The intensity profile of the CTR scattering around the extra peak on the CTR scattering from the  $11\bar{1}$  Bragg point of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$   $4^\circ$  off sample.

せることによって2つの extra peak を同時に説明することができる。)

### 3.2 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ just

$\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  just についても extra peak の観測を試みた。その結果を図14に示す。図7の  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$   $4^\circ$  off の場合とは異なり, extra peak は非常にブロードな弱い散乱として観測されている。このことも, 酸化膜中の結晶相が基板とエピタキシャルな関係を保っていることによって次の様に説明することができる。すなわち, 通常,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面にはラフネスが存在する。just 基板のときは, ステップの向き, テラスの大きさ等には平均的な規則性は存在しない。(off 基板では, 平均のステップの向きは表面が傾いている方向で, 平均のテラスの大きさは off 角で決まる。) このとき, それぞれのテラス上の結晶相が基板とエピタキシャルな関係を保っていれば, 隣あったテラスからの散乱 X 線は, 0.5, 0.5, 0.5近傍で約半波長ずれることになり互いに弱め合う。また, 不規則に並んだステップにより結晶相はモザイク的になり, それからの散乱は広がりを持つ。

## 4. $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$

$\text{Si}(110)$  上の熱酸化膜についても同様な extra

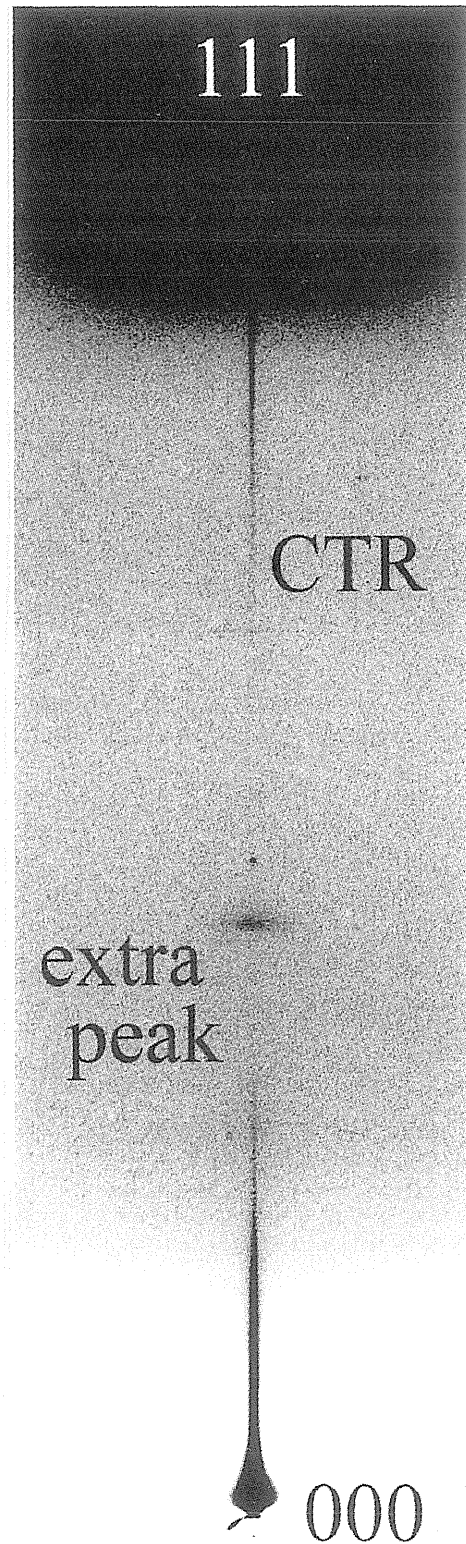


Figure 14. Oscillation photograph for the sample of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  just. The extra peak is observed on the CTR scattering between the 000 and 111 Bragg points, while the peak is broader than that of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$   $4^\circ$  off sample. The spot observed on the higher angle side of the extra peak is due to the higher harmonics of the incident beam.

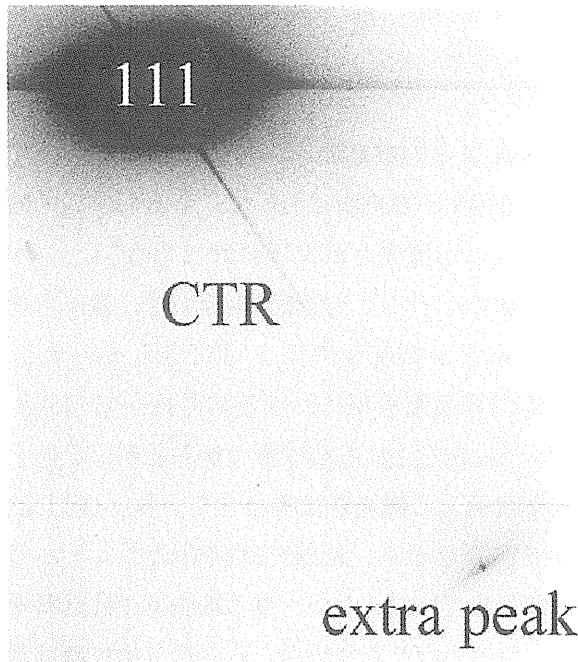


Figure 15. Oscillation photograph taken around the 111 Bragg point from the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$  sample using an imaging plate detector.

peak が観測されている。111ブラッグ点周りの回折パターンを図15に示す。また、その extra peak 近傍の強度分布を図16に示す。001, 111面の時と同様に、extra peak は CTR 散乱上であり、膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布を持っていることがわかる。その逆空間上の位置は、0.45, 0.45, 1 である (図17)。そこで、酸化膜中の結晶相の構造として、001, 111面と同様に、シリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子が入り、法線方向には約2倍に伸び、面内方向にはそのままの構造を考える (図18)。この構造を用いて、111ブラッグ点周りの回折パターンを計算した結果が図19である。実験結果と同じ位置に extra peak が再現されている。

## 5. 問題点

(001), (111), (110)面上の酸化膜について、酸化膜中の結晶相からのブラッグ反射と考えられる extra peak について見てきた。いずれの場合も、シリコン原子とシリコン原子の間に酸素原子

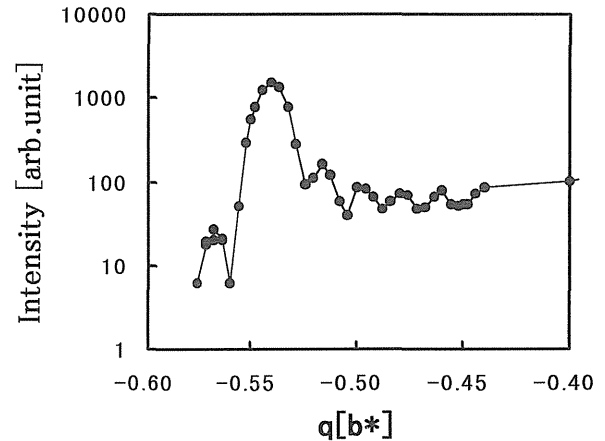


Figure 16. The intensity profile of the CTR scattering around the extra peak for the  $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$  sample.

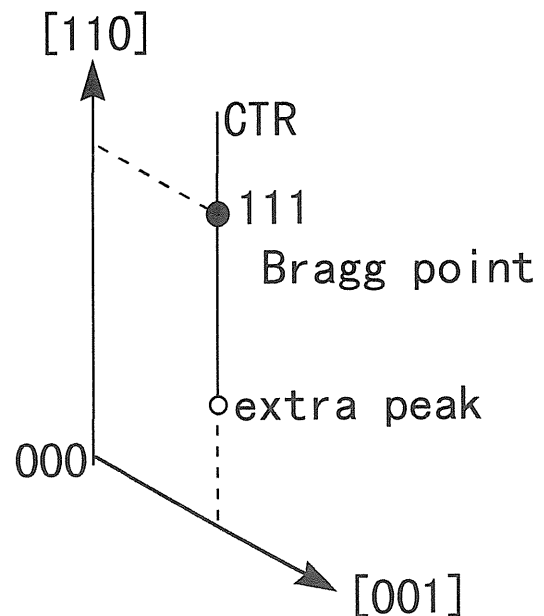


Figure 17. Schematic representation in reciprocal space around the 111 Bragg point of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$  sample.

が入り、面内には基板と整合しており、法線方向には基板の格子に対して約2倍に伸びた構造を考えることにより、extra peak の位置を説明することができた。しかし、そのボンド長、ボンド間角度を見てみると、Si-O の長さは1.2~2.4 Å, O-Si-O の角度は66~125度の範囲でばらついている。バルク  $\text{SiO}_2$  は、温度、圧力によりクォーツ、クリストバライト、トリジマイト、コーサイトなどいろいろな結晶構造をとるが、Si-O の長

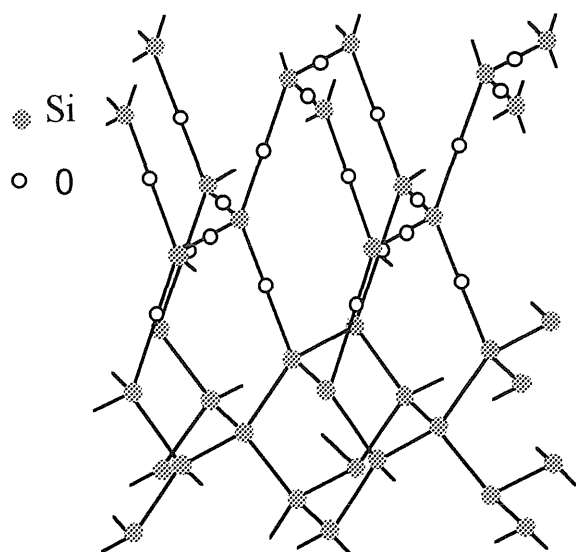


Figure 18. A possible structural model for the crystalline  $\text{SiO}_2$  in the oxide layer on the  $\text{Si}(110)$  surface.

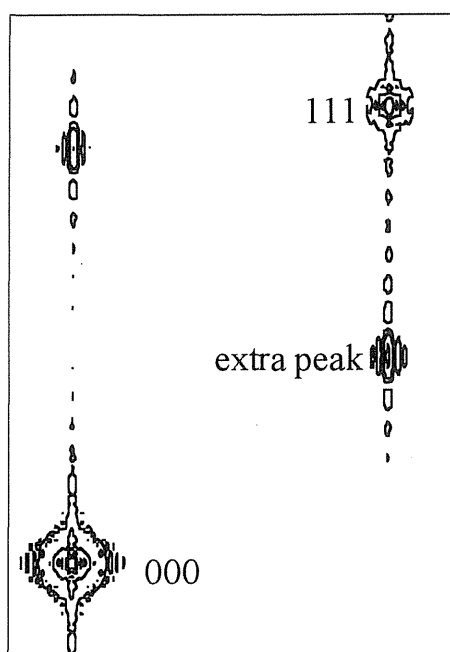


Figure 19. Diffraction pattern obtained by a Fourier transform. The extra peak is reproduced on the CTR scattering from the 111 Bragg point.

さ、O-Si-Oの角度はそれぞれ1.52~1.69 Å, 109.18度前後である。シリコン酸化膜は数百Å以下という極薄膜であり、その下側はシリコン結晶で支えられているという特殊な環境にある。この様な環境下においては、バルク  $\text{SiO}_2$  と大きく

異なる図6, 10, 18, の様な構造でも安定に存在するのであろうか? 今後, 理論的な裏付けが必要であらう。

数百Å以上の微結晶が10%近い割合で存在すれば, 透過電子線回折において, それらからの回折スポットが観測されなければならない。しかし, 今までにそのような報告もないし, 我々も試みてはみたが観測することはできなかった。(TEMで界面遷移相における結晶相からの回折スポットを測定した報告は幾つかあるが, そのどれも今回示した構造とは異なっている。) 同じ回折法でありながら, X線では回折スポットが見えて電子線では見えない。電子線回折では試料を薄くしなければならないが, その加工中に微結晶が崩れてしまうと考えられないこともない。しかし, 今のところはっきりとした原因はわかっていない。

最近, X線光電子分光法, 電子エネルギー損失分光法などにより, 酸化の初期過程で, layer by layerで酸化が起こるといった報告がある<sup>19,20)</sup>。また, 酸化前の基板のステップが, 酸化後の酸化膜表面, 希フッ酸でエッチング中の酸化膜表面, さらに, 酸化膜除去後の基板表面にも同じようにそのまま残されているという原子間力顕微鏡の報告もある<sup>21,22)</sup>。また, 最近になりSi表面の原子ステップは酸化後も全く同じ場所に存在することが走査型REMで観測されている<sup>23)</sup>。これらの結果は, 従来の界面近傍を除けばアモルファス構造であるというモデルでは理解しにくいように思われ, 何らかの結晶相の存在を示唆しているのかもしれない。しかし, 我々のモデルでも酸化膜は結晶相とアモルファス相が混在しており, この様なモデルでこれらの結果を説明できるかどうかは明らかではない。

これらの問題を考慮すると, 微結晶が基板とエピタキシャルな関係を保ちながら, 酸化膜中に存在しているというモデルよりも, 酸化膜全体が結晶性の悪い結晶相で, 各原子が格子点からランダ

ムにかなり変位しているという構造モデルを考えた方が妥当かもしれない。extra peak の面内の幅が狭く、法線方向には膜厚の逆数に対応した周期を持つラウエ関数的な強度分布を持ちながら、extra peak の強度は充分弱くなる様なモデルということで提案されたのが微結晶モデルである。しかし、平均の格子点は、図 6, 10, 18 に示した構造をとるが、個々の原子は、その格子点からランダムに変位しているという構造でも extra peak のプロファイルを説明できるように思われる。この場合、微結晶モデルにおける結晶の量の分布は、結晶相の結晶性の変化と置き換えて見ることができる。界面で結晶相が多く、界面から離れるにしたがって減少するという結果は、界面では比較的結晶性が良く、界面から離れるにしたがって結晶性が悪くなるととることができる。界面で約10%の微結晶が存在するという事は、静的なデバイワーラー因子として見積もると、二乗平均として原子は1.2 Å ほど格子点からずれていることになる。また、このようなモデルならば、狭い領域で構造を見ればアモルファス状なので電子線回折で見えないことも説明できそうである。いずれにせよ、現在我々の持っている X 線のデータだけでは、どちらが妥当かを判断することはできず、さらに研究データの蓄積が必要である。

## 6. 謝辞

ここで述べた内容は、名古屋大学工学部応用物理学科の原田研究室（当時）で得られた数年前の成果と最近我々の研究室で得られた結果をまとめたものである。名古屋大学のスタッフであり（当時）、今でも良き相談相手である原田仁平名誉教授（現理学電機）、高橋 功助教授（現関西学院大学理学部）及び、この研究に関わった学生諸君に深く感謝致します。本研究で用いられた試料の多くは、多数の共同研究者によって提供して頂いたものである。ここに感謝の意を示します。また、本研究の放射光を用いた実験は、高エネルギー

物理学研究所放射光実験施設の共同利用において行われたものである。なお、本研究の一部は、文部省の科学研究費ならびに日本学術振興会平成7年度産学共同研究支援事業の研究助成による成果である。

## 参考文献

- 1) F. Rochet, M. Froment, C. D'Anterrosches, H. Roulet and G. Dufour: *Phil. Mag.* **B59**, 339 (1989).
- 2) A. Ourmazd, D. W. Tylor, J. A. Rentschler and J. Bevk: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 213 (1987).
- 3) P. H. Fuoss, L. J. Norton, S. Brennan and A. Fischer-Colbrie: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 600 (1988).
- 4) M. Hane, Y. Miyamoto and A. Oshiyama: *Phys. Rev.* **B41**, 12637 (1990).
- 5) H. Akatsu, Y. Sumi and I. Ohdomari: *Phys. Rev.* **B44**(4), 1616 (1991).
- 6) I. K. Robinson: *Phys. Rev.* **B33**(6), 3830 (1986).
- 7) E. Vlieg, J. F. Van Der Veen, S. J. Gurman, C. Norris and J. E. Macdonald: *Surf. Sci.* **210**, 301 (1989).
- 8) Y. Iida, T. Shimura, J. Harada, S. Samata and Y. Matsushita: *Surf. Sci.* **258**, 235 (1991).
- 9) I. Takahashi, T. Shimura and J. Harada: *J. Phys. Condens. Matt.* **5**, 6525 (1993).
- 10) J. Harada, Y. Iida, T. Shimura, S. Samata and Y. Matsushita: *Proc. Symp. on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, Kona, Hawaii, 309 (1991).
- 11) I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura and M. Umeno: *Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials*, 615, (1993).
- 12) I. Takahashi, K. Nakano, J. Harada, T. Shimura and M. Umeno: *Surf. Sci. Lett.* **315**, L1021 (1994).
- 13) T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno, I. Takahashi and J. Harada: *J. Cryst. Growth* **166**, 786 (1996).
- 14) T. Shimura, I. Takahashi, J. Narada and M. Umeno: *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface 3*, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ) 456 (1996).
- 15) T. Shimura, H. Sensui and M. Umeno: *Proceedings of the 2nd International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials*, Kona, Hawaii, 371, (1996).
- 16) T. Hattori, T. Igarashi, M. Ohi and H. Yamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1436 (1989).
- 17) H. Nagai: *J. Appl. Phys.* **45**, 3789 (1974).
- 18) P. Auvray, M. Baudet and A. Regreny: *J. Cryst. Growth* **95**, 288 (1989).
- 19) K. Ohishi and T. Hattori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L675 (1994).
- 20) H. Ikeda, Y. Yamada, K. Hotta, T. Yamada, S.

- Zaima and Y. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2191 (1995).
- 21) M. Suzuki, Y. Homma, Y. Kudoh and N. Yabumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1419 (1993).
- 22) M. Fukuda, T. Yamazaki, S. Miyazaki and M.

- Hirose: *Internl. Conf. on Advanced Microelectronic Devices and Processing*, Sendai, 355 (1994).
- 23) H. Watanabe, K. Fujita and M. Ichikawa: Presented at '97 JRCAT International Sympo. on Atom Technology, Tokyo, Jan. 1997.

## キーワード

### CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱

結晶の周期性がその表面で突然途切れてしまうことによって現れる散乱。逆空間において各ブラッグ点から結晶表面に垂直方向に延びる棒状の散乱として観測される。一般にブラッグ点から離れるに従って強度が減衰するが、その減衰の程度から結晶表面の粗さを原子スケールで見積もることができる。また、ブラッグ点の高角側と低角側の強度を比較することにより結晶表面での格子緩和の情報を得ることができる。

### ラウエ関数

X線の運動学的回折理論において、回折斑点の位置や大きさと結晶の周期と大きさの関係を表す関数。主極大と副極大からなり副極大の半価幅は主極大の半分である。結晶が十分大きい時、主極大だけが鋭いピークとなりブラッグ反射として観測される。この時、副極大は主極大に比べ十分小さく無視することができる。主極大の位置から結晶の周期を得ることができ、また、その半価幅は結晶の大きさの逆数に対応しており、その値から結晶の大きさを見積もることもできる。