

実験報告書様式(トライアルユース)

(※本報告書は英語で記述してください。ただし、産業利用課題として採択されている方は日本語で記述していただいても結構です。)

 Experimental Report 	承認日 Date of Approval 2013/3/5 承認者 Approver 武田全康 提出日 Date of Report 2013/02/20
課題番号 Project No. 2012B0076 実験課題名 Title of experiment Neutron reflectivity measurement for characterizing the protective mechanism against the surface damage by polymer adsorption 実験責任者名 Name of principal investigator 丹治範文 所属 Affiliation 花王株式会社	装置責任者 Name of Instrument scientist 武田全康 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL17 実施日 Date of Experiment 2012/12/25 ~ 2012/12/26

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.</p> <p>試料①：未処理シリコンウェハ基板（面積 50mm×50mm、厚さ 0.5mm、事前にフッ酸処理を実施後） 試料②：試料①をヒドロキシエチルセルローズ（HEC）添加アルカリ性重水溶液に 40℃、8h 浸漬処理後、乾燥した基板</p>

<p>2. 実験方法及び結果（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。） Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.</p> <p>【反射率測定実施条件】 ビームライン：BL17(試料垂直型偏極中性子反射率計) 測定条件：2.4<λ<8.8[Å]波長域の中性子線を用い、0.005<Q<0.493[1/Å]の範囲を4分割して測定</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>θ / 2θ</th> <th>start Q</th> <th>end Q</th> <th>カウント数</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.2 / 0.4</td> <td>0.005</td> <td>0.018</td> <td>45000</td> </tr> <tr> <td>0.6 / 1.2</td> <td>0.015</td> <td>0.055</td> <td>180000</td> </tr> <tr> <td>1.8 / 3.6</td> <td>0.045</td> <td>0.164</td> <td>180000</td> </tr> <tr> <td>5.4 / 10.4</td> <td>0.134</td> <td>0.493</td> <td>360000</td> </tr> </tbody> </table> <p>フットプリント：30mm×20mm</p>	θ / 2θ	start Q	end Q	カウント数	0.2 / 0.4	0.005	0.018	45000	0.6 / 1.2	0.015	0.055	180000	1.8 / 3.6	0.045	0.164	180000	5.4 / 10.4	0.134	0.493	360000
θ / 2θ	start Q	end Q	カウント数																	
0.2 / 0.4	0.005	0.018	45000																	
0.6 / 1.2	0.015	0.055	180000																	
1.8 / 3.6	0.045	0.164	180000																	
5.4 / 10.4	0.134	0.493	360000																	

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

【結果・考察】

試料①および②の反射率解析結果を Fig.1 に示す。ポリマー吸着膜及び酸化・腐食層の存在に起因するフリンジは明確に検出できなかった。また試料②では、low Qz 側から反射強度が大きく減少する傾向がみられた。この結果に対してフィッティング解析を行い、膜厚、表面粗さの解析を行った（ソフトウェアは motofit を使用）。各層の散乱長密度は組成および文献上の密度より以下のように見積った。

基板（シリコンウェハ）	: [散乱長密度 ρ : $2.07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$]
酸化層（SiO ₂ ）	: [散乱長密度 ρ : $3.47 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$]
酸化・D化腐食層（SiO ₂ と SiOD の混在を想定）	: [散乱長密度 ρ : $3.84 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$]
HEC 層	: [散乱長密度 ρ : $2.83 \times 10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$]

試料①は基板、酸化層の二層構造、試料②は基板、酸化・D化腐食層、ポリマー層の三層構造想定し、各層の厚さと粗さを解析した。結果、試料①は酸化層が 3.5 Å、試料②は酸化・D化腐食層が 5.7 Å、ポリマー層が 58.8 Å という結果が得られた。また各表面粗さ σ は、試料①は 6.4 Å、試料②は 54.3 Å という結果が得られ、ポリマー溶液処理により表面粗さが増大することが分かった。試料②の角度分解 XPS、AFM 測定を行ったところ、ポリマー層膜厚（角度分解 XPS）は 50.0 Å、表面粗さ（AFM）は Ra=51.2 Å となり、この結果も表面粗さの増大を示した。low Qz 側での反射強度の大きな減少やフリンジが確認できなかったことは、この表面粗さが原因で鏡面反射する中性子強度が減衰したためと考えられる。粗さ増加の要因は、基板表面の酸化・腐食の進行が面内不均一に進行したこと、もしくはポリマーが基板に吸着した後乾燥過程で凝集形態を形成したことの影響があるのではないかと考えている。

一方、AFM、XPS の結果と併せて考えると、ラフネスの影響を受けていても膜厚・粗さの精度の良い情報が得られていると考えている。今後より明確な比較解析のためには表面粗さを低減する必要があるが、それを達成できれば、詳細な酸化・腐食層解析を実施できると期待している。

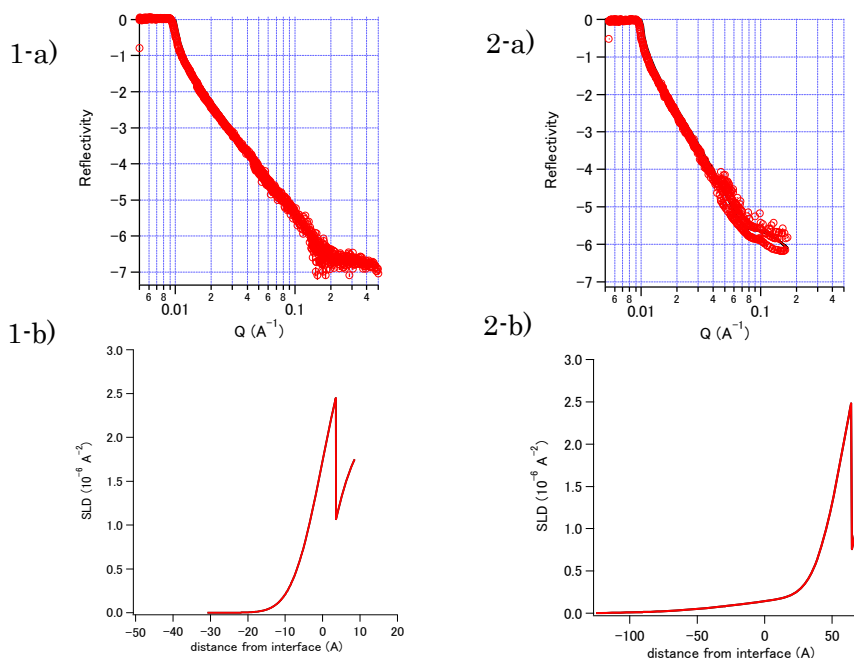


Fig.1 シリコンウェハ基板の中性子反射率測定結果と散乱長密度プロファイル
(1-a: 試料①(未処理基板)の反射率結果、1-b: 1-a の結果より得られた散乱長密度プロファイル
2-a: 試料②の反射率結果、2-b: 2-a の結果より得られた散乱長密度プロファイル)