京都大学	博士(工学)	氏名	笹 川 薫
論文題目	高分解能 RBS/ERDA における深さ方向分析の高度化に関する研究		

## (論文内容の要旨)

本論文は、優れた深さ分解能を有する高分解能ラザフォード後方散乱法(高分解能 RBS)および高分解能反跳粒子検出法(高分解能 ERDA)における、深さ方向分析の高度化に関して行った研究をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論である。高分解能 RBS および高分解能 ERDA が、X線光電子分光法や 2次イオン質量分析法等の、従来広く利用されてきた他の表面分析法を補完あるいは 超える分析法として、半導体工業の分野を中心に産業界でも利用が始まっていることを説明した後、更なる分析の高度化が求められていることを述べている。最後に本研究の目的について説明したのち、本論文の構成を紹介している。

第2章は、高分解能 RBS/ERDA の原理と本研究に用いた装置を説明し、これら分析法の分析精度について議論している。まず、RBS の原理を理解するために必要な、運動学的因子、散乱断面積、阻止能、エネルギーロス・ストラグリングの4つの概念を説明し、通常の RBS との違いも明らかにしながら、高分解能 RBS の原理を述べている。また、実際の測定でしばしば利用されるチャネリング現象についても説明している。次に、本研究で使用した高分解能 RBS 装置の説明を行った後、散乱イオンの荷電状態分布や多重散乱現象が、分析精度に影響を及ばす因子となることを述べている。さらに、高分解能 ERDA の原理と、本研究で使用した高分解能 ERDA 装置の説明を行い、高分解能 ERDA においても反跳イオンの荷電状態分布や多重散乱現象が分析精度に影響を及ばす因子となることを述べている。

第3章では、実用表面を有する  $SiO_2$ で散乱された He イオンの荷電分布について述べている。まず、高分解能 RBS では散乱  $He^+$ イオンのみの測定で分析を行うことが一般的であり、散乱 He イオンの荷電分布の詳細な情報が分析精度の向上には不可欠であることを説明している。次に、実用表面を有する  $SiO_2$  で散乱された  $He^+$ イオンのエネルギースペクトルを測定し、これをシミュレーションにより求めた散乱 He イオンのスペクトルと比較することにより、 $He^+$ イオンの割合を評価する方法を示している。この方法により、 $He^+$ イオンの割合を種々の条件で測定し、 $He^+$ イオンの割合が散乱原子および出射角度に依存しないことを見出した。また、高分解能 RBS で従来利用されてきた Armstrong らの半経験式が、200 keV 以下のエネルギーでは測定結果を再現しない事を明らかにした。さらに、高分解能 RBS で広く用いられている多重散乱を無視したスペクトル・シミュレーションは、表面から測った出射角が小さくなると、正しい結果を与えなくなることを示した。

第4章では、極薄膜の分析における散乱イオンの多重散乱の影響について述べている。MOS(Metal Oxide Semiconductor)デバイスの開発においては、重元素を含む数 nm程度の厚さの高誘電率薄膜の分析に、高分解能 RBS が広く利用されている。従来の RBSでは、このような極薄膜を分析する場合には、多重散乱の影響は無視されていた。しかしながら、高分解能 RBS においては、その優れた分解能により、多重散乱の影響が

京都大学 博士(工学) 氏名 笹川 薫

顕著に表れる可能性が考えられる。そこで、典型的な高誘電率薄膜である  $HfO_2$  について、高分解能 RBS 分析における多重散乱の影響を、実験およびシミュレーションにより詳細に検討している。その結果、ナノメーター程度の極薄膜においても、測定条件によっては多重散乱の影響が無視できない事を明らかにした。また、Sigmund らの多重散乱の理論を用いて、高分解能 RBS における多重散乱の影響を評価するための解析式を導出した。この解析式を、測定結果および多重散乱を考慮したスペクトル・シミュレーションの結果と比較することにより、導出した解析式が多重散乱の効果を評価する際に有効に利用できることを示した。

第5章では、高分解能 RBS では分析が困難な軽元素を分析する手法として、新たな 2種類の高分解能 ERDA の手法を提案して、それらの方法の有効性と問題点を検討し ている。まず、従来の高分解能 ERDA による軽元素分析の例として、Dollinger らによ る研究例を紹介し、彼らの手法は優れた分析法であるが、巨大な磁場型分析器を含む 大きな施設を必要とすることが、この方法の普及を妨げていることを説明している。 このため、小規模な装置を用いた高分解能 ERDA の開発が望まれていることを述べて、 この要求に応えるために、数百 keV のイオンビームと小型の磁場型分析器を使った高 分解能 ERDA を検討している。この場合には、散乱したプローブイオンを除外するこ とが感度の向上に重要であることを示し、散乱したプローブイオンを取り除く方法と して、①He イオンをプローブイオンとして用いる方法と、②プローブイオンに Ar イ オンを用いて検出器の前面にサブマイクロメーターの厚さのマイラ膜を設置する方法 を提案し、実際にこれらの方法を用いてシリコン中のホウ素の深さ分布を測定すると ともに、多重散乱を考慮したスペクトル・シミュレーションも援用して、感度や深さ 分解能を評価している。その結果、これらの手法により散乱したプローブイオンを除 外できることを確認している。また、深さ分解能に関しては、どちらの手法も表面に おいて 0.5 nm 程度の深さ分解能が達成できるが、深くなるにしたがって多重散乱の影 響により分解能が劣化することを示した。特に Arイオンとマイラ膜を用いる方法では、 分解能が深さとともに急速に劣化するため、深さ分解能に関しては He イオンを用いる 方法が優れていることを示した。さらに、感度に関しては Ar イオンとマイラ膜を用い る方法が優れており、0.1 at.%程度の感度が得られることが明らかになった。

第6章は、総括であり、本論文で得られた知見についてまとめている。また、これらの知見を実際の高分解能 RBS/ERDA 分析にどのように利用できるかについて述べている。

京都大学

博士 (工学)

氏名

笹川薫

## (論文審査の結果の要旨)

高分解能 RBS および高分解能 ERDA は、深さ分解能と定量性に優れた表面分析法であり、半導体工業を中心に利用が始まっている。更に広い分野における利用を推進するためには、分析の更なる高度化が求められているが、そのためには、高速イオンと固体の相互作用に関する詳細な理解が必要となる。本論文は、高分解能 RBS における、散乱イオンの荷電分布や多重散乱の影響を実験的・理論的に検討して、深さ方向組成分析における分析精度の向上を目指すとともに、軽元素を比較的高感度で、サブ nm レベルの深さ分解能を持って測定することが可能な、高分解能 ERDA の新しい手法を提案し、その評価を行ったものであり、得られた成果は以下のとおりである。

- (1)実用表面を有する  $SiO_2$  で散乱された He イオンの荷電分布が、散乱原子および出射角度に依存しないことを見出した。高分解能 RBS においては、通常は  $He^+$ イオンのみの測定が行われるが、この結果は  $He^+$ イオンのみの測定で定量性の良い分析が可能であることを示している。また、これまで広く利用されていた He イオンの荷電分布に関する Armstrong らの半経験式が、200~keV 以下のエネルギー領域では測定結果を再現できない事を明らかにした。
- (2) MOS デバイスの開発においては、重元素を含む数 nm 程度の厚さの高誘電率薄膜の分析が必要であり、高分解能 RBS が広く利用されている。これまでは、このような極薄膜の高分解能 RBS 分析においては、多重散乱の影響は無視できると考えられており、その影響が考慮されることはなかった。本論文において、実験およびモンテカルロシミュレーションにより詳細な検討を行った結果、測定条件によっては多重散乱の影響が無視できない事を明らかにした。また、多重散乱の影響を正確に評価するためには、モンテカルロシミュレーションが必要であるが、より簡便に評価するための解析式を導出し、得られた解析式を測定結果およびモンテカルロシミュレーションの結果と比較し、その有効性を明らかにした。
- (3) 高分解能 RBS では分析が困難な軽元素を、サブ nm レベルの深さ分解能で測定するために、高分解能 ERDA において He イオンをプローブとして用いる方法、および、Ar イオンをプローブとして用いマイラ膜を援用する方法を提案し、シリコンに注入されたホウ素の測定を通じて、これらの手法の有効性を検討している。その結果、深さ分解能においては He イオンを利用する方法が優れており、表面付近でサブ nm の深さ分解能が実現できること、感度に関しては Ar イオンとマイラ膜を利用する方法が優れており、0.1 at.%程度の感度が達成できることを明らかにした。

これらの成果は、イオンと固体の相互作用に関して新たな知見を与えるとともに、高分解能 RBS および高分解能 ERDA の分析精度向上に有用であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成25年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。