

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

笹 川 薫

目次

第 1 章 序論

| | |
|---------------|---|
| 1.1 緒言 | 1 |
| 1.2 本研究の目的 | 2 |
| 1.3 本論文の内容と構成 | 3 |

第 2 章 高分解能 RBS/ERDA の原理と課題

| | |
|-----------------------|----|
| 2.1 緒言 | 7 |
| 2.2 RBS の原理 | 7 |
| 2.2.1 カイネマティック因子 | 7 |
| 2.2.2 散乱断面積 | 10 |
| 2.2.3 阻止能 | 12 |
| 2.2.4 エネルギーロス・ストラグリング | 15 |
| 2.2.5 チャネリング | 17 |
| 2.3 高分解能 RBS | 19 |
| 2.4 高分解能 RBS の分析精度 | 22 |
| 2.4.1 散乱断面積に起因する誤差 | 22 |
| 2.4.2 阻止能に起因する誤差 | 23 |
| 2.4.3 荷電状態分布の影響 | 24 |
| 2.4.4 多重散乱の影響 | 25 |
| 2.5 ERDA の原理 | 26 |
| 2.6 高分解能 ERDA | 28 |
| 2.7 モンテカルロシミュレーション | 30 |

第 3 章 後方散乱された He イオンの荷電状態分布

| | |
|--------------------------------|----|
| 3.1 緒言 | 33 |
| 3.2 He イオンの荷電状態分布 | 34 |
| 3.3 実験とシミュレーション | 37 |
| 3.4 結果と考察 | 38 |
| 3.4.1 1 価の He イオンの割合の評価 | 38 |
| 3.4.2 1 価の He イオンの割合の出射角依存性 | 40 |
| 3.4.3 モンテカルロシミュレーションによる多重散乱の補正 | 43 |
| 3.5 結言 | 47 |

第4章 高分解能 RBS における多重散乱の影響

| | |
|-------------------------------|----|
| 4.1 緒言 | 49 |
| 4.2 高分解能 RBS による極薄高誘電率膜の評価 | 50 |
| 4.3 RBS 分析における多重散乱の研究 | 51 |
| 4.4 実験とシミュレーション | 52 |
| 4.5 結果と考察 | 53 |
| 4.5.1 1回散乱シミュレーションと測定結果との比較 | 53 |
| 4.5.2 モンテカルロシミュレーションと測定結果との比較 | 56 |
| 4.5.3 多重散乱の影響を評価する解析式の導出 | 58 |
| 4.5.4 解析式と測定結果との比較 | 62 |
| 4.6 結言 | 65 |

第5章 高分解能 ERDA による Si 中ホウ素の深さ方向分析

| | |
|--------------------------------|----|
| 5.1 緒言 | 67 |
| 5.2 高分解能 ERDA によるホウ素の分析方法の検討 | 69 |
| 5.3 実験 | 70 |
| 5.4 結果と考察 | 71 |
| 5.4.1 高分解能 RBS によるホウ素の分析 | 71 |
| 5.4.2 He プローブ ERDA によるホウ素の分析 | 73 |
| 5.4.3 Ar プローブ ERDA によるホウ素の分析 | 76 |
| 5.4.4 高分解能 ERDA の深さ分解能の評価 | 77 |
| 5.4.5 高分解能 ERDA の入射角/出射角と深さ分解能 | 80 |
| 5.4.6 反跳ホウ素イオンの荷電状態分布 | 83 |
| 5.5 結言 | 85 |

第6章 総括

付録 高分解能 ERDA スペクトルにおける ^{10}B と ^{11}B の分離法

関連発表論文および講演

謝辞

第 1 章 序論

1.1 緒言

ラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectroscopy : RBS) や反跳散乱分析 (Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA) などのイオンビーム分析の主要な目的は、物質の深さ方向における組成分布を知ることである。深さ方向組成分析における定量値や深さの正確さは、種々の物理パラメータの正確さに依存して変化する。散乱断面積や阻止能、エネルギーロス・ストラグリングをはじめ、多重散乱や荷電状態分布などの評価の正確さが、定量値や深さ方向分布などの正確さに影響する。

本論文では、高分解能 RBS と高分解能 ERDA による深さ方向分析の高度化について研究した結果について述べる。特に、後方散乱 He イオンと反跳散乱ホウ素イオンの荷電状態分布と多重散乱に着目し、これらが深さ方向分析に与える影響について、詳細に検討した結果を述べる。

散乱イオンの持つ 0 価、1 価、2 価などの荷電の割合、すなわち荷電状態分布は、半導体検出器を用いる RBS や ERDA 分析では全ての価数のイオンが検出されるために問題にならないが、磁場型分析器を用いる高分解能 RBS や高分解能 ERDA では、通常、特定の価数のイオンしか検出しないために、検出イオンの荷電状態分布が、深さ方向分析や、定量分析に影響を与える可能性がある[1]。

多重散乱 (本論文では、複数回の大角散乱のことではなく、多数回の微小角散乱を指すものとする) は、表面にアモルファス層を有する単結晶のチャネリングスペクトルのデチャネリング現象の要因として知られていたが[2]、数 MeV の H や He イオンをプローブに用いる通常の RBS では、特に薄膜の分析においてはスペクトルに影響する因子として扱われることは殆ど無かった。

しかしながら重イオンをプローブに用いる ERDA 分析においては、多重散乱が深さ方向分解能に大きく影響することが知られており、詳細な検討が行われてきた[3]。さらに、通常の RBS よりも低い数百 keV もしくはそれ以下のエネルギーの H や He イオンを用いて重元素を含む厚い膜を分析した場合には、重元素により散乱された H や He イオンのスペクトルの低エネルギー側にテールが生じることや、深さ分解能が低下することは知られていた[4-6]。本研究に用いる高分解能 RBS は、通常の RBS よりも低いエネルギーの He イオンビームを用いており、かつ、エネルギー分解能が通常の RBS よりも高いことから、多重散乱が測定スペクトルに影響する可能性は高いと考えられる。

高分解能 RBS は、半導体デバイスの微細化に伴うプロセスの大きな変化、すなわちゲート絶縁膜が Si 酸化膜から高誘電体膜に置き換えられていること、および、イオン注入

深さが非常に浅くなり、かつ注入濃度が高くなるなどのために、この分野で広く使われてきた X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)、オージェ電子分光法 (Auger-Electron Spectroscopy : AES)、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) 等を補完あるいは超える分析技術として用いられるようになってきた。例えば、 HfO_2 などの極薄高誘電率膜の分析においては、これら XPS、AES、SIMS よりも高い定量精度と深さ分解能で分析できることから、産業界でも広く使われることになった。しかしながら、高分解能 RBS によって HfO_2 薄膜を分析した場合、Hf スペクトルの低エネルギー側にときおり生じるテールが、Hf の拡散によるものか、ラフネスによるものか、それ以外の要因によるものかを簡単に判定するための手段が無かった。

他方、Si 中のホウ素のような極浅イオン注入試料の分析においては、注入領域が数 nm 以下でピーク濃度が数十%にも達するホウ素の注入量と深さ方向分布を調べることが必要になってきた。しかしながら、イオン注入試料に対する唯一の分析手法として用いられてきた SIMS では、表面近傍におけるスパッタ速度の変化や高濃度領域における感度の変化などのために、濃度も深さ分布もデバイス製造に必要なプロセス制御に求められる正確さで分析するのが困難であった。高分解能 RBS は、表面近傍の深さの精度もピーク濃度近傍の定量精度も高いが、ホウ素に対する感度不足のために産業界で使われることは殆ど無かった。一方、高エネルギー重イオンをプローブに用いた高分解能 ERDA により、ホウ素の高感度測定が可能であることが示されているが[7]、装置が大掛かりであることから、小型で汎用性が高くかつ高感度な深さ方向分析が可能な分析手法の開発が望まれていた。

1.2 本研究の目的

前節で述べたように、高分解能 RBS は、半導体デバイスの微細化に伴い重要性の増した極薄高誘電率膜と極浅イオン注入試料の分析に対して重要な役割を果たしており、今後ますます重要な役割を担うことが期待される。そこで、本研究では、高分解能 RBS の定量精度の向上や深さ方向分析精度の向上のために、価数分布と多重散乱の影響を詳細に調べること、および、高分解能 ERDA を用いて、Si 中に浅くドーパされたホウ素を、高い感度とすぐれた深さ分解能で分析する方法を探索することを目的とした。

1.3 本論文の内容と構成

本研究は、優れた深さ分解能を有する高分解能 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、軽元素をサブ nm レベルの深さ分解能で、比較的高感度で測定が可能な新しい高分解能 ERDA を提案し、その評価を行ったものである。

第 2 章では、高分解能 RBS と高分解能 ERDA の原理や特徴を述べ、分析精度を向上させるためには、荷電状態分布を把握することや、多重散乱の影響を把握することが重要であることなどを述べる。

第 3 章では、高分解能 RBS 分析において問題となる散乱 He イオンの荷電状態分布について調べた結果を述べる。まず、Armstrong らが炭素膜の透過実験によって得た He イオンの荷電状態分布のエネルギー依存性の経験式の導出について述べる。次に、実用表面を有する SiO₂ を用いて、1 価の He イオンの割合のエネルギー依存性およびその出射角依存性について実験的に調べた結果について述べる。1 回散乱を前提としたシミュレーションスペクトルと測定スペクトルとの比をとることにより 1 価の He イオンの割合を評価した結果、250 keV~400 keV のエネルギー領域では Armstrong らの経験式とよく一致したが、250 keV 以下の低エネルギー領域では出射角度依存性があるようにみえた。出射角度依存性は、本来、高エネルギー領域において顕著になることから、測定スペクトルの低エネルギー領域において多重散乱の影響が現れたことに起因するものであると推測した。そこで、多重散乱を考慮したエネルギースペクトルを、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO[8]を用いて計算し、測定スペクトルとの比をとった結果、出射角度依存性は殆ど認められなくなった。最終的に得られた荷電状態分布を Armstrong らの経験式と比較した結果、250 keV~400 keV のエネルギー範囲では両者はほぼ一致することがわかり、このエネルギー領域では Armstrong らの経験式により荷電状態分布を補正することが有用であることが確認できた。さらに、250 keV 以下のエネルギー領域では、Armstrong らの経験式を用いるよりも、SiO₂ の測定スペクトルと CORTEO で計算したスペクトルとの比から求めた 1 価の He イオンの割合を用いる方が、より高い精度で荷電状態分布を補正できることがわかった。

第 4 章では、高分解能 RBS を用いて、Si 基板上の極薄 HfO₂ 膜を測定したときにみられる Hf のスペクトルの低エネルギー側に生じるテールを詳細に調べた結果について述べる。Si 基板上の極薄 HfO₂ 膜は、最先端 Si デバイスの電界効果トランジスタ部に用いられているものである。この極薄 HfO₂ 膜と Si 基板との界面近傍を評価するには、イオンスパッタを用いずに深さ方向組成分析ができて、かつ、高い深さ分解能を有する高分解能 RBS が適しているが、HfO₂ 膜の厚さや出射角を変えて測定した Hf のスペクトルを詳細に見ると、低エネルギー側にテールが生じることがわかった。このテールが、Hf

原子が HfO_2 膜から基板中に拡散することによって生じたものであるかどうかは、電界効果トランジスタの電気特性の観点から非常に重要である。測定スペクトルと1回散乱のシミュレーションスペクトルとの比較から、Hf スペクトルのテールは、Hf の拡散によるものではなく、 HfO_2 膜の不均一性やラフネス、あるいは、エネルギーロス・ストラグリングなどでも説明できないことがわかった。測定スペクトルを、多重散乱を考慮したモンテカルロシミュレーションスペクトルと比較することにより、Hf スペクトルのテールは、 HfO_2 膜中における He イオンの多重散乱によって生じたものであることがわかった。実用性の観点から、時間のかかるモンテカルロシミュレーションコードを使わずに、多重散乱により生じたテールを評価できる解析式を導出し、測定スペクトルと比較した結果について述べる。

第5章では、最先端の Si デバイスの評価において重要となっている Si 基板の極浅領域に注入されたホウ素の分析方法を検討した結果を述べる。最初に、高分解能 RBS によって測定した結果について述べる。ホウ素は原子番号が小さいために RBS 分析では感度が悪いことから、基板 Si から生じるバックグラウンドをチャネリング測定によって低減し、ホウ素の信号強度を上げるために測定時間を長くした。それでも検出感度は 1at.% 程度であった。次に、高分解能 RBS 装置を用いて、He イオンを照射し、He イオンとの衝突によって反跳されたホウ素イオンを検出する方法（以下 He プローブ ERDA と略記）について述べる。散乱 Si によるバックグラウンドが反跳ホウ素のスペクトルと重なるものの、表面における深さ分解能は高分解能 RBS よりも高く、感度も若干高いことがわかった。さらに、高分解能 RBS 装置を用いて、Ar イオンを照射し、Ar イオンとの衝突によって反跳されたホウ素イオンを検出する方法（以下 Ar プローブ ERDA と略記）について述べる。散乱 Ar イオンは、検出器の前にマイラー膜を設置することにより除去した。Ar イオンをプローブに用いることによってホウ素の検出感度は2桁以上向上したが、Ar イオンの Si 中における多重散乱により、深さ分解能の劣化が目立つ結果となった。以上述べた、高分解能 RBS と He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA について検出感度や深さ分解能、バックグラウンドの形状等について比較検討した結果、これらの分析方法の中では He プローブ ERDA が比較的高感度かつ高い深さ分解能で分析できることがわかった。また、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA の深さ分解能を定量的に評価した結果を述べる。最後に、反跳散乱されたホウ素イオンの荷電状態分布を実験から求め、半経験式と比較することによって、数百 keV 領域におけるホウ素イオンの荷電状態分布については、Zaidins の半経験式が使えることがわかったことについても述べる。

第6章では、各章で得られた結果を総括するとともに、本研究で得られた成果を、産業界の分析の現場で活用することについて述べる。

第 1 章の参考文献

- [1] 木村健二, 表面科学 28 (2007) 626.
- [2] W. Chu, J. W. Mayer, M. Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, Inc., 1978.
- [3] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instrum. Meth. B **136** (1998) 603.
- [4] A. Weber, H. Mommsen, W. Sarter, A. Weller, Nucl. Instrum. Methods 198 (1982) 527.
- [5] P. Bauer, E. Steinbauer, J. P. Biersack, Nucl. Instrum. Meth. B 64 (1992) 711.
- [6] R. D. Geil, M. Mendenhall, R. A. Weller, B. R. Rogers, Nucl. Instrum. Meth. B 256 (2007) 631.
- [7] G. Dollinger, A. Bergmaier, L. Goergens, P. Neumaier, W. Vandervorst, and S. Jakschik, Nucl. Instrum. Meth. B 219-220 (2004) 333.
- [8] F. Schiettekatte, Nucl. Instrum. Meth. B 266 (2008) 1880.

第 2 章 高分解能 RBS/ERDA の原理と課題

2.1 緒言

ラザフォード後方散乱分析 (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) は、表面から数 μm 程度の領域の組成や原子構造の決定に広く用いられている。その特徴は、非破壊で、定量性が良く、薄膜や界面における組成の深さ方向変化を調べることが可能であり、さらに、チャネリング現象を利用して、単結晶物質中の欠陥やドーピング元素の格子位置測定など、構造解析にも用いることができる。通常は 1 ~ 2 MeV 程度の He イオンを試料に照射して、後方散乱されたイオンのエネルギースペクトルを半導体検出器で検出することにより、10 nm 程度の深さ分解能で定量性の良い分析ができる[1-3]。

近年、薄膜物質の極薄化や多層化がすすみ、サブナノメートルの深さ分解能で組成分析することが必要となり、従来の RBS では深さ分解能が不十分となっていた。これに対応するために、半導体検出器に替えてエネルギー分解能の高い磁場型の分析器 (分析エネルギーの 0.1% 程度の分解能をもつ) を用いて、1 原子層の分解能をもつ高分解能 RBS 法が開発された[4]。高分解能 RBS 法は基本的には RBS の特徴に加えて、高い深さ分解能を有する優れた分析法である。すなわち、試料の前処理なしに、定量性の良い組成分析が非破壊的にサブ nm の深さ分解能で、数十分程度の測定時間で可能である。

ここでは、高分解能 RBS と高分解能 ERDA の原理について述べるとともに、本論文の主題である、深さ方向分析の高度化のために主たる検討対象とした荷電状態分布と多重散乱についてその概要を述べる。

2.2 RBS の原理

2.2.1 カイネマティック因子

図 2-1 のように、運動エネルギー E を持った質量 M_1 のイオンが、静止している質量 M_2 の原子に衝突して弾性散乱された場合を考える。散乱後のイオンの運動エネルギー E_1 は、散乱前後で運動エネルギーと運動量が保存することを用いて簡単に求めることができ、散乱前後のイオンの運動エネルギーの比 K (カイネマティック因子あるいは運動学的因子と呼ばれる) は、

$$K = \frac{E_1}{E} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで θ は実験室系におけるイオンの散乱角である。図 2-2 に、カイネマティック因子 K を散乱角 θ に対してプロットしたものを示す。この図から分かるように、カイネマティック因子は散乱角が増加すると小さくなる。図 2-3 に、カイネマティック因子 K を入射イオンと標的原子の質量比 M_2/M_1 に対してプロットしたものを示す。散乱角はRBSでよく用いられる 170° とした。この図から、カイネマティック因子は入射イオンと標的原子の質量比が増加すると大きくなる。図 2-1

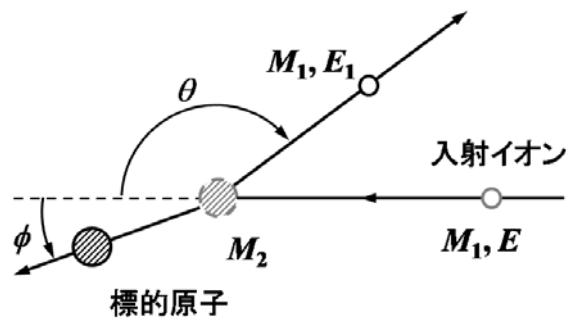


図 2-1 イオン散乱の模式図

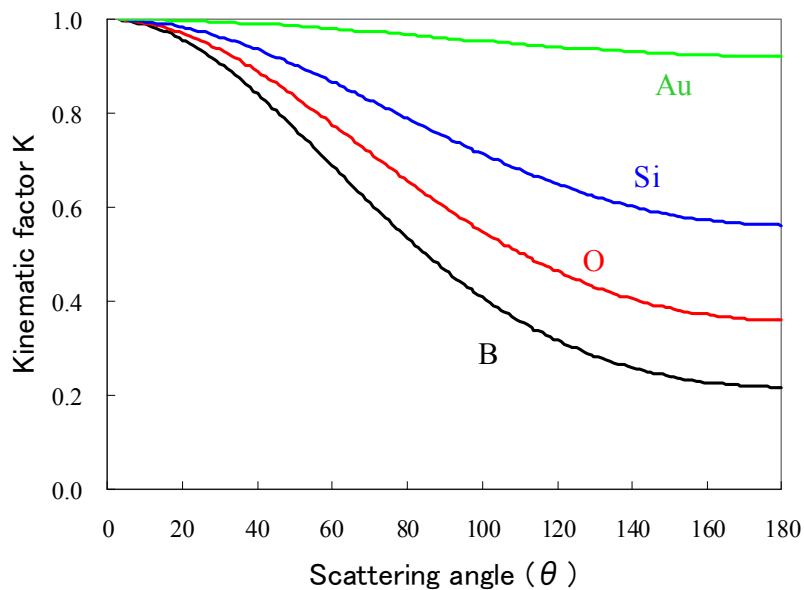


図 2-2 ^4He イオンを入射したときのカイネマティック因子 K の散乱角 θ 依存性を、B、O、Si、および Au などの標的原子についてプロットしたものを。

散乱イオンのエネルギーを測定すれば K がわかり、標的原子の質量がわかる。典型的な例として、2 MeV の He イオンを入射し、散乱角 $\theta=170^\circ$ で散乱された He イオンのエネルギー E_1 を、標的原子の質量 M_2 に対してプロットしたものを図 2-4 に示す。たとえば、測定した He イオンのエネルギーが 1180 keV の場合には、 K は $0.59(=1180/2000)$ となり、式(2.1) (あるいは図 2-4) から標的原子の質量 M_2 は 30 となる。すなわち ^{30}P 原子によって散乱されたことがわかる。このように散乱イオンのエネルギーを測定することにより、標的原子の質量がわかり、元素の種類を同定することができる。

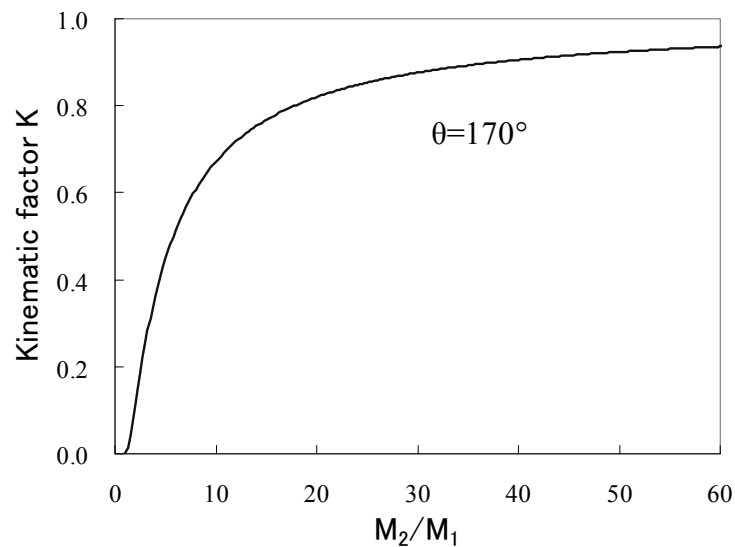


図 2-3 He イオンを入射し、散乱角 $\theta=170^\circ$ で検出した場合のカイネマティック因子 K を入射イオンと標的原子の質量比 M_2/M_1 に対してプロットしたもの。

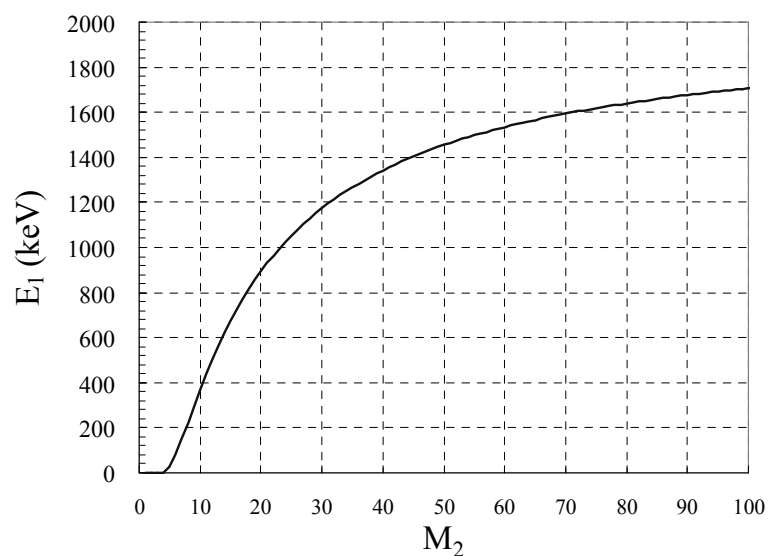


図 2-4 2 MeV の He イオンを入射し、散乱角 $\theta=170^\circ$ で検出した場合の散乱 He イオンのエネルギー E_1 を標的原子の質量 M_2 に対してプロットしたもの。

入射粒子が ^4He の場合、標的原子の質量 M_2 が小さいところでは、 K 因子は、標的原子の質量 M_2 に対して大きく変化するが、標的原子の質量 M_2 が大きいところでは、標的原子の質量 M_2 に対する K 因子の変化は小さい。すなわち、軽い元素の識別は容易であるが、重い元素ほど識別は難しくなる。

2.2.2 散乱断面積

イオン散乱分析法を使って試料の組成や着目する元素の原子密度を求めるためには、イオンがそれぞれの原子で散乱される確率についての知識が必要である。イオン散乱分析法において、イオンが標的原子で散乱される確率は、散乱断面積という概念で表現される。1 個の散乱中心（標的原子）が存在しているところに、一様な入射粒子のビーム（イオンビーム）が入射する状況を考える。散乱断面積 σ は、散乱される粒子数を、単位面積あたりに入射する粒子数で割った量で与えられ、入射粒子の散乱に関する 1 個の散乱中心の大きさ（粒子が入射する方向に投影した面積）を表す。

$$\sigma = \frac{\text{(散乱中心 1 個あたり) 散乱される 粒子数}}{\text{単位面積あたりに入射 する粒子数}} \quad (2.2)$$

図 2-5 のように、薄膜状の標的試料（原子数密度 N 、厚さ t ）に表面法線から測った入射角 α で Q 個のイオンを入射した場合、散乱角 θ の位置に設置した検出器（立体角 $\Delta\Omega$ ($\ll 1$)、検出効率 ε ）で検出される散乱イオン数 Y は、単位立体角あたりの散乱断面積である微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ を用いて、

$$Y = \frac{d\sigma}{d\Omega} Q(Nt/\cos\alpha)\Delta\Omega\varepsilon \quad (2.3)$$

で与えられる。この式から分かるように、検出器のパラメータ（ $\Delta\Omega$ 、 ε ）や実験条件（ Q 、 α ）に加えて、微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ の値を知っていれば、検出した散乱イオン数 Y から標的試料の原子数密度と厚さの積 Nt が算出できる。

RBS で使用するような MeV 程度のエネルギーをもつ H イオンや He イオンの大角散乱においては、イオンは標的原子の原子核のごく近くまで近づいてから散乱するため、原子内電子による核荷電の遮蔽効果はイオンの軌道にほとんど影響しない。それゆえ、イオンと標的原子の相互作用を、両者の原子核間のクーロンポテンシャルで近似することで、十分精度よく微分散乱断面積を計算できる。すなわち、微分散乱断面積は次のようなラザフォードの公式で与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2}} \quad (2.4)$$

ここで E は入射イオンのエネルギー、 Z_1 と Z_2 はそれぞれ入射イオンと標的原子の原子番号、 θ は実験室系でのイオンの散乱角である。 $e^2 = 1.44 \text{ eV}\cdot\text{nm}$ である。

微分散乱断面積の重要な性質をまとめると次のようになる。

- (1) Z_1 の 2 乗にほぼ比例する。
- (2) Z_2 の 2 乗にほぼ比例する。
- (3) 入射エネルギーの 2 乗に反比例する。
- (4) 散乱角が小さい方が散乱強度は大きい。

したがって、本論文の第 4 章で分析対象とした HfO_2 の Hf のように原子番号の大きな元素は散乱断面積が大きく高感度な分析が可能である。逆に、本論文の第 5 章で分析対象としたホウ素のような原子番号の小さな元素は散乱断面積が小さいために感度の高い分析が難しい。

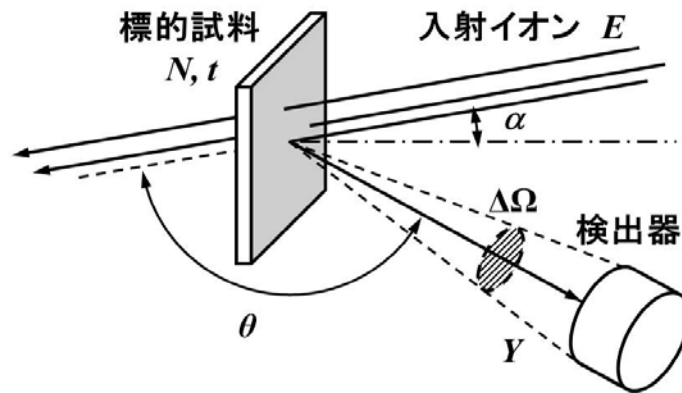


図 2-5 散乱断面積の概念を説明する模式図

2.2.3 阻止能

MeV 程度の運動エネルギーをもつ H イオンや He イオンが試料中を進むとき、イオンは主に物質内の電子を励起することによって運動エネルギーを徐々に失ってゆく。RBS では、このエネルギー損失を利用することによって散乱イオンの運動エネルギーから散乱を起こした標的原子の深さについての情報を得る。イオンが単位距離を進むときに失う運動エネルギーの平均値は阻止能 (Stopping power) と呼ばれ、実験データに基づいた半経験式が Ziegler により提案されている[5]。彼らの半経験式は、0.5 ~ 3 MeV のエネルギー領域では、多くの実験結果と 5%以内で一致しているため広く利用されている。図 2-6 に、彼らの半経験式で計算した阻止能の例を示した。He イオンに対する阻止能は H イオンと比べると大きく、このことは、以下の議論から分かるように、He イオンを使った方が高い深さ分解能が得られることを示している。

図 2-7 のように、RBS においては試料内部の入射軌道と出射軌道は直線的であることから、検出器で測定される散乱イオンのエネルギー E_2 と、その散乱が起こった深さ t の関係は

$$E_2 = K \{ E_0 - (-dE/dx)_{in} t / \cos \alpha \} - (-dE/dx)_{out} t / \cos \beta \quad (2.5)$$

で与えられる。ここで E_0 は入射イオンのエネルギー、 $(-dE/dx)_{in}$ と $(-dE/dx)_{out}$ は入射軌道と出射軌道における阻止能、 α 、 β はそれぞれ表面法線から測った入射角と出射角である。阻止能はイオンのエネルギーの関数であるため深さ t に依存するが、深さ t があまり大きくなければ、 $(-dE/dx)_{in}$ と $(-dE/dx)_{out}$ をそれぞれ一定値と見なす近似がしばしば用いられる。このとき、深さ分解能 δt とエネルギー分解能 δE の関係は

$$\begin{aligned} \delta E &= \{ K (-dE/dx)_{in} / \cos \alpha + (-dE/dx)_{out} / \cos \beta \} \delta t \\ &\equiv [S] \delta t \end{aligned} \quad (2.6)$$

となる。ここで、 $[S]$ はエネルギー損失因子と呼ばれる。

例えば、2 MeV の He イオンを Au に $\alpha = 0^\circ$ で入射して $\beta = 30^\circ$ ($\theta = 150^\circ$) に散乱されたイオンを測定する場合、Ziegler の半経験式から $[S] = 1.35 \text{ keV/nm}$ と求められるので、 δE として半導体検出器のエネルギー分解能の典型的な値である 15 keV を使うと、深さ分解能 δt は 11 nm ($15/1.35 \doteq 11$) となる。これが RBS の典型的な深さ分解能である。

深さ分解能は、(2.6)式に示されるように、エネルギー損失因子 $[S]$ に反比例するので、エネルギー損失因子 $[S]$ が大きいほど、深さ分解能が高くなる。したがって、入射角 α や出射角 β が大きいときにはイオンの物質中における通過距離が長くなり、エネルギー損失因子が大きくなるため深さ分解能は高くなる。さらに、図 2-6 に示されるように、He イオンに対する Si の阻止能は数百 keV で最大になることから、2MeV よりも数百 keV の

He イオンを用いる方がエネルギー損失因子 $[S]$ が大きく、深さ分解能は高い。数百 keV の He イオンを用いる高分解能 RBS は、エネルギー分解能が高いだけでなく、エネルギー損失因子 $[S]$ が大きいということからも、高い深さ分解能を得るのに適している。

阻止能の半経験式は、純物質についてのみ与えられている。そのため、化合物の阻止能を評価するためには、各成分元素の阻止能を組成比で案分して計算する Bragg 則が用いられる。その際には $(-dE/dx)/N$ で定義される阻止断面積の概念を用いると便利である。Bragg 則によると、化合物 A_mB_n の阻止能は元素 A、B の阻止断面積を $\varepsilon(A)$ 、 $\varepsilon(B)$ として、

$$(-dE/dx)_{AmBn} = N_A \varepsilon(A) + N_B \varepsilon(B) \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで N_A と N_B は元素 A、B それぞれの原子密度である。Bragg 則は、化学結合の効果を無視しているが、中高エネルギー領域では十分よい近似となっている。

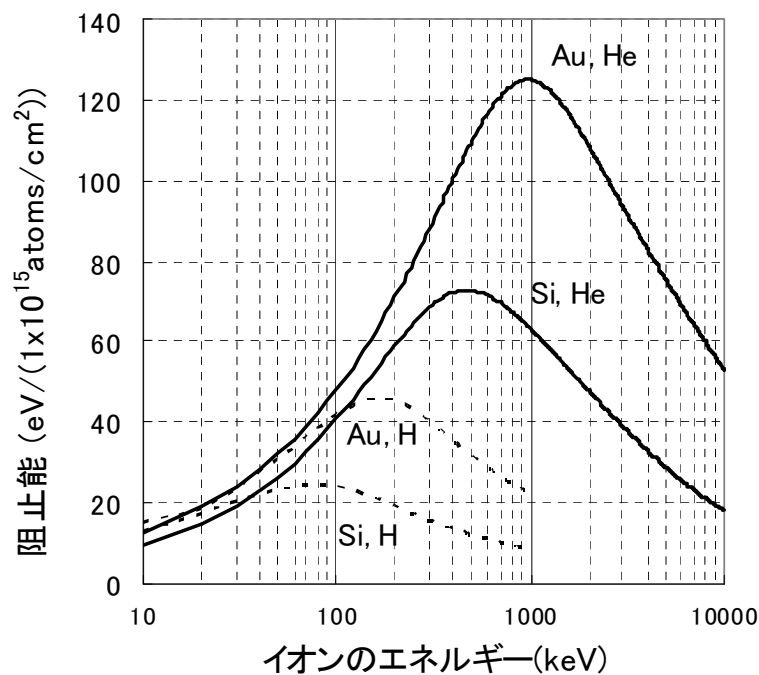


図 2-6 H と He イオンに対する Si と Au の阻止能の入射エネルギー依存性。阻止能が最大になる He⁺イオンのエネルギーは H⁺イオンの約 4 倍であること、および、Si よりも Au の阻止能の方が大きいことがわかる。

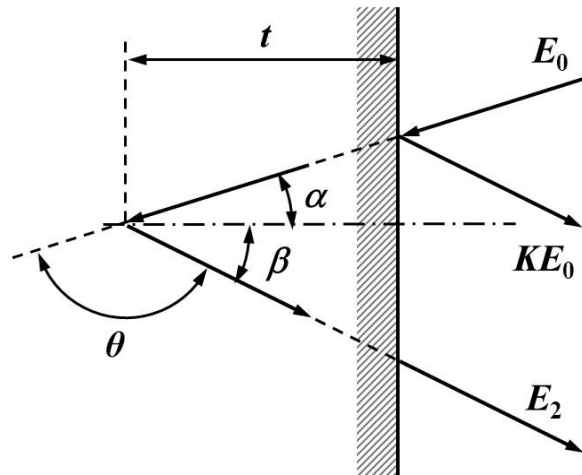


図 2-7 イオン散乱において散乱イオンのエネルギーと散乱深さの関係を示す模式図。 E_0 と E_2 は入射エネルギーと出射エネルギー、 K はカイネマティック因子、 α と β は入射角と出射角、 θ は散乱角、 t は散乱深さである。

2.2.4 エネルギーロス・ストラグリング

阻止能の原因となる電子励起などのエネルギー損失過程は統計現象であるため、イオンが試料中の一定の距離を進んだときに失うエネルギーは平均値のまわりに分布を持つ。この現象をエネルギーロス・ストラグリングと呼ぶ。そのため、エネルギーの揃ったイオンが同じ深さの同種の原子によって散乱された場合でも、試料から出射してくるイオンのエネルギーにばらつきが生じるので、分析の深さ分解能が劣化する。

エネルギーロス・ストラグリングは Bohr によって初めて議論された[6]。その結果、物質中をある程度長い距離 L 進んだ場合には、イオンのエネルギーの分布はガウス分布で近似でき、その標準偏差が

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 Z_2 e^4 N L \quad (2.8)$$

で与えられることが示された。ここで N は試料の原子数密度である。この式から分かるように、ほぼ分析深さの $1/2$ 乗に比例してストラグリングは大きくなる。Bohr のストラグリングは、試料原子内の電子を自由電子として扱っているため、電子の速度より十分速いイオンの場合にのみ正しい結果を与える。その後、電子が原子核に束縛されている効果を取り入れた Lindhard と Scharff の計算式[7]や、Hartree-Fock-Slater モデルによる電子分布を用いた Chu らの解析的な近似式[8]、イオンの荷電変換の効果を取り入れた Yang らの半経験式[9]などが提案されている。

He イオンが Si 中を距離 L だけ進んだときのエネルギーロス・ストラグリングによるエネルギー分解能（半値幅：FWHM）を (2.8) 式から計算したものを図 2-8 に示す。RBS では半導体検出器のエネルギー分解能は約 15 keV 程度であり、この値は、図 2-8 から、Si 中を 500nm 程度進んだときのエネルギーロス・ストラグリングと同等であることがわかる。170° 散乱であれば、250 nm 程度の深さから散乱された He イオンのエネルギーロス・ストラグリングが、検出器のエネルギー分解能に相当する。すなわち、250 nm 程度の深さ領域までは、エネルギーロス・ストラグリングの寄与は顕著には現れない。

これに対し、高分解能 RBS は検出器のエネルギー分解能が高い（1 keV 以下）ため、その影響は RBS の場合よりも顕著である。Bohr のエネルギーロス・ストラグリングをより短い距離に対してプロットしたものを図 2-9 に示す。図からわかるように、He イオンが Si 中を 3 nm 進むことによるエネルギーロス・ストラグリングは、高分解能 RBS のエネルギー分解能（1 keV 以下）よりも大きい。このように、高分解能 RBS で実際に得られる深さ分解能は、検出器（エネルギー分析器）自身のエネルギー分解能よりも、エネルギーロス・ストラグリングの寄与が大きく、分析深さとともに劣化する。

以上のように、高分解能 RBS ではエネルギーロス・ストラグリングを正確に見積もることが重要であることがわかる。したがって、本論文では、Yang らの経験式[9]が最も精度が高いものと判断し、1 回散乱シミュレーション、および、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO による高分解能 RBS および ERDA スペクトルの解析には Yang らの式を用いてストラグリングを計算することとした。

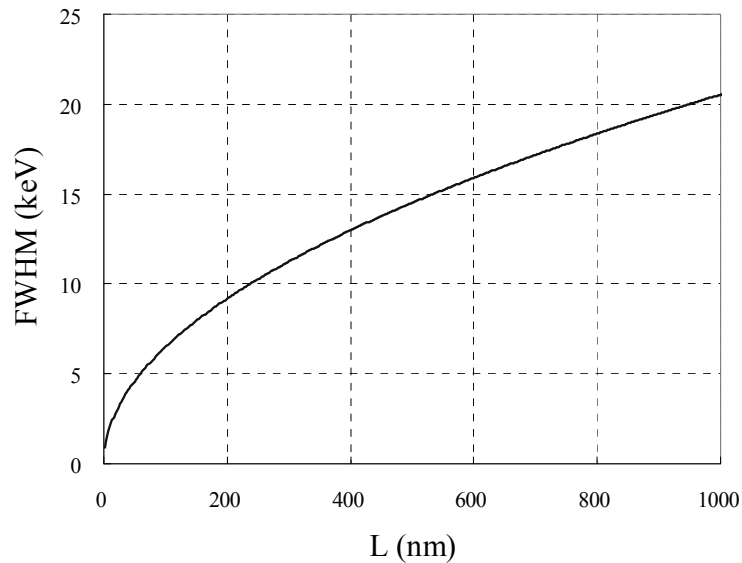


図 2-8 He イオンが Si 中を距離 L だけ進んだときの Bohr のエネルギーロス・ストラグリングの式から算出した半値幅。

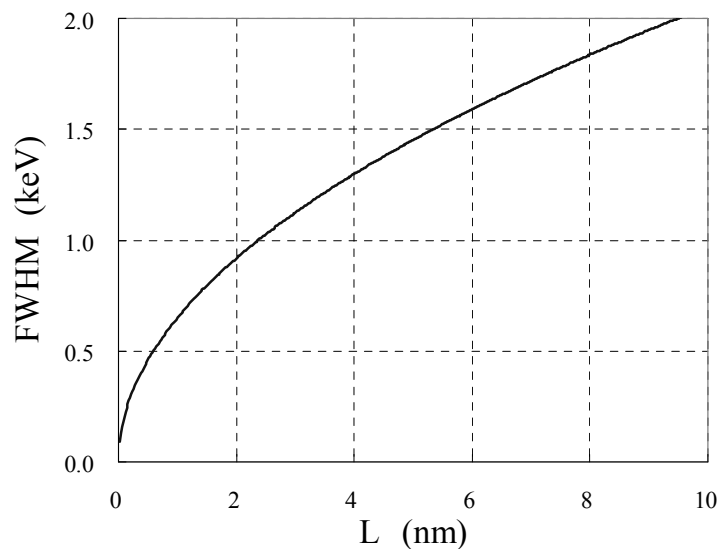


図 2-9 He イオンが Si 中を距離 L だけ進んだときの Bohr のエネルギーロス・ストラグリングの式から算出した半値幅。高分解能 RBS のエネルギー分解能との対比を見やすくするため、図 2-8 の縦軸と横軸のスケールを 10 倍以上拡大したもの。

2.2.5 チャネリング

単結晶に高エネルギーのイオンを照射した場合、入射イオンの入射方向を、単結晶の対称性の高い面や軸に正確に合わせると、散乱イオンの強度は減少する。散乱強度が減少するのは、入射イオンが結晶面あるいは結晶軸に沿って微小角散乱を繰り返しながら進むために原子核との衝突確率が低下するためで、この現象はチャネリングと呼ばれる。

図 2-10 は 2 MeV の He イオンを Si 単結晶に照射し、結晶の回転角に対して散乱イオンの強度をプロットしたものである。散乱イオンの強度は回転角度とともに変化し、何箇所かで強度の低下が生じている。照射イオンの入射軸が(100)、(111)、(110)等の低指数面に一致したときに、特に大きな散乱強度の減少が生じている。これらの低指数面や低指数軸に平行にイオンを入射したときに得られるスペクトルをアラインドスペクトル、入射イオンの方向がどの結晶軸、結晶面とも一致しないときのスペクトルをランダムスペクトルと呼ぶ。

1 MeV の He イオンを照射することによって得られた単結晶 Si の[111]アラインドスペクトルとランダムスペクトルの例を図 2-11 に示す[10]。両者のスペクトルの強度は 10 倍以上異なっているが、He イオンの照射量は同じである。図のアラインドスペクトルの 0.2MeV から 0.4 MeV の間の領域で明瞭に認められる 2 つのピークは、低エネルギー側から、それぞれ C と O である。ランダムスペクトルでは、Si のランダムスペクトルのノイズに隠れてこれらのピークが殆ど認められないが、アラインドスペクトルでは Si によって散乱された He イオンのスペクトル強度が大きく低下する。そのため、ノイズに隠れていた C と O のピークが明瞭に認められるようになる。

このように、着目元素よりも質量が大きい元素からなる単結晶基板中あるいは単結晶基板上の元素を感度良く分析するには、チャネリングが生じる条件で測定するのが有効である。本論文では、Si 中ホウ素を高分解能 RBS で測定する場合に、Si によるバックグラウンドを下げるために [111] チャネリング条件で測定している。また、Si 基板上的 HfO₂ 膜を分析する場合は、酸素のピークを調べる際に、やはり Si によるバックグラウンドを低減するために [110] チャネリング条件で測定している。

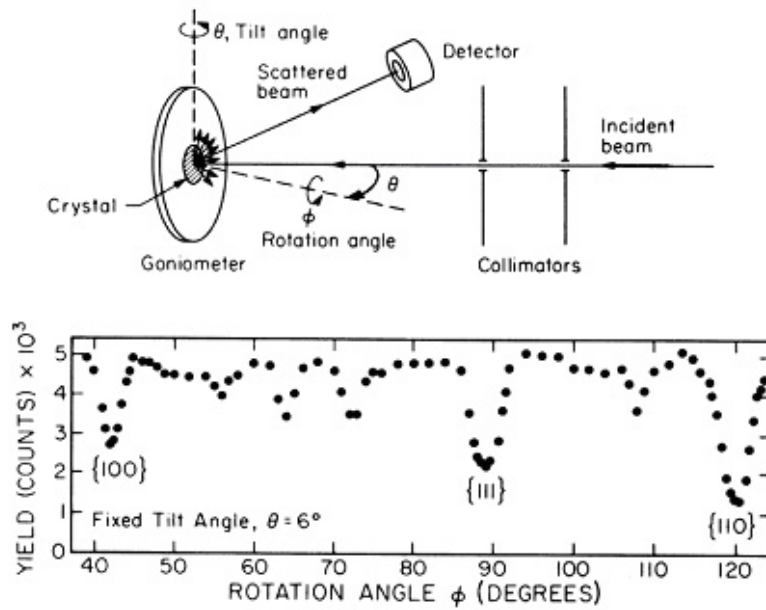


図 2-10 単結晶 Si からの散乱 He イオン強度を結晶面の回転角に対してプロットしたもの。低指数面で散乱強度の減少が大きいことが示されている[2]。

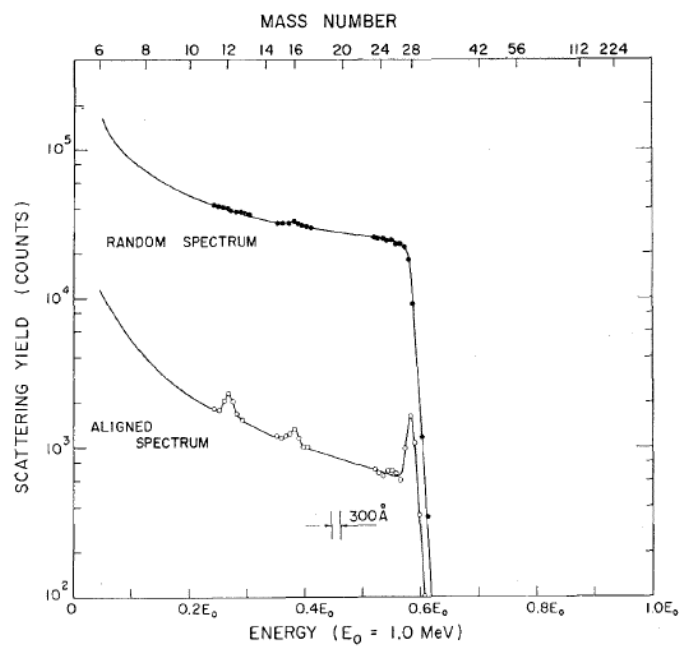


図 2-11 1 MeV の He イオンを Si 単結晶に照射し、 170° 方向に設置した半導体検出器により測定されたランダム入射と[111]アライン入射条件のエネルギースペクトル[10]。照射イオンの量は同一。アラインドスペクトルに認められる3つのピークの質量は低エネルギー側から、12、16、および28であり、これらのピークは表面近傍のアモルファス層に存在するC、O、およびSiである。

2.3 高分解能 RBS

本論文の測定に用いた高分解能 RBS の概要を述べる[11]。散乱イオンのエネルギーを、半導体検出器に替えて、エネルギー分解能の高いエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS 装置は各地で開発されているが、1 MeV 以上のエネルギーの He^+ イオンを分析するため、概してサイズが大きい。これに対して、本論文の測定に用いた装置は、表面 1 原子層を識別することができるだけの十分なエネルギー分解能を有するにもかかわらず、非常にコンパクトである。

京都大学に設置している高分解能 RBS 装置の模式図を図 2-12 に示す。加速器からのイオンビームを、差動排気システムを通して超高真空チャンバー中の試料に照射する。試料によって散乱されたイオンのエネルギースペクトルを、4 重極レンズ、分析マグネット、静電偏向器、および 1 次元位置検出器からなるスペクトロメータで測定する。図 2-13 に試料で散乱されたイオンの分析器中の軌道を示す。横軸は中心軌道に沿った距離を表している。分析器の入り口の焦点（試料の位置）から出たイオンは、出口の焦点面上で、エネルギーに応じた位置に収束する。図には横方向の収束の様子を示しているが、縦方向にも収束するように設計されている（2 重収束）。長さ 100 mm の位置検出器を焦点面に設置することにより、中心エネルギーの 25% のエネルギー範囲を、磁場を変えることなく一度に測定することができる。エネルギー分解能は、分析器の受け角が 0.4 mSr のときに 0.1% 以下になるように設計されている。

4 重極レンズは、散乱角の違いによるエネルギーの広がり（いわゆる kinematic broadning）を補正するために使用する。ERDA 測定の場合には、kinematic broadning の補正を行わないと深さ分解能が大幅に劣化することが知られている。また、静電偏向器は RBS 測定において価数の違う散乱イオン（ He^+ と He^{2+} ）を区別したり、ERDA 測定で散乱イオンを排除して反跳イオンのみを選別するために使用する。

この装置は、入射イオンとして 300 keV~500 keV の He^+ イオンが採用されている。それは以下のような理由によっている。

- (1) 2~3 MeV の He^+ イオンよりも阻止能が大きいため、深さ分解能が高くなる（表面の数原子層に関しては原子層の分離が可能になる）。
- (2) このエネルギー領域では、 He イオンの荷電状態分布は He^+ が主であり（65%程度）、 He^+ の割合がエネルギーにほとんど依存しないことから、 He^+ イオンのみの測定によって定量性の良い分析が可能になる。これについては第 3 章で詳しく説明する。
- (3) このエネルギーでは、散乱断面積は通常の RBS 法で使用される 2~3 MeV の He イオンに比べて 1 桁以上大きいため、短時間の測定が可能となる。

市販の装置の外観写真を図 2-14 に示す。この装置は、検出器まわりの設計は京都大学の装置と同等である。京都大学の装置との大きな違いは、試料チャンバーとビームライン

の間に蛇腹が設置されていることである。これにより、試料チャンバーは試料台を中心に連続回転可能で、ビームラインに対して $\pm 30^\circ$ 程度、連続的に角度を変化させることが可能である。この機能により、分析試料に適した測定条件を細かく設定できることから、多成分からなる実用材料の分析などに適している。

400 kV 加速器

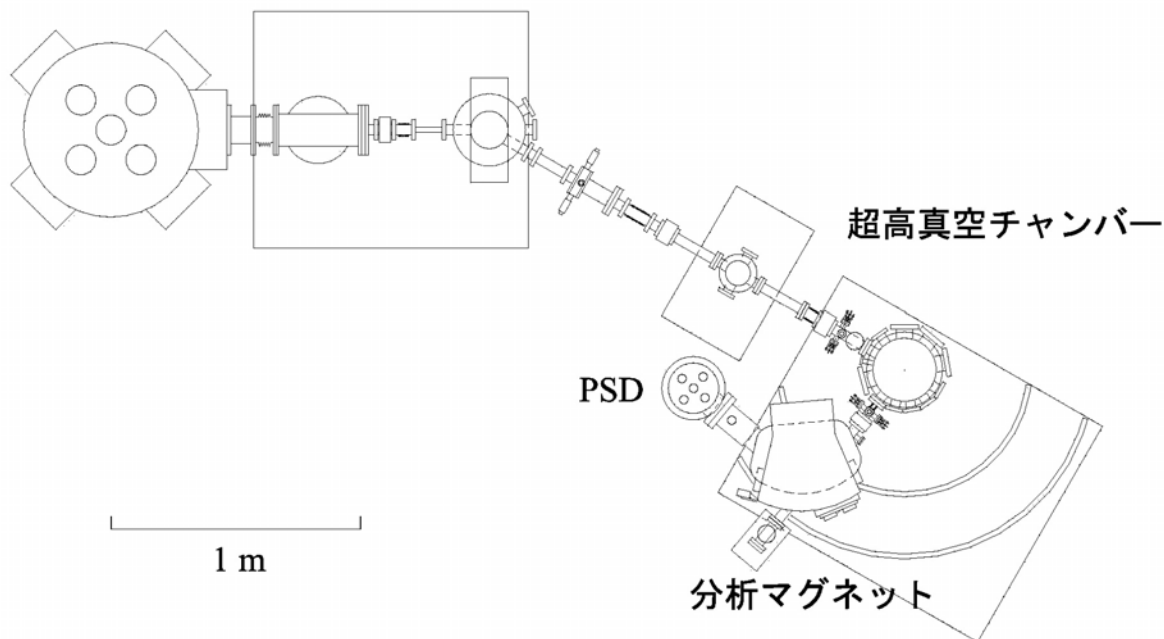


図 2-12 京都大学の高分解能 RBS システム。分析マグネットの入り口側には、kinematic broadning の補正のための Q レンズとスリットが設置されている。

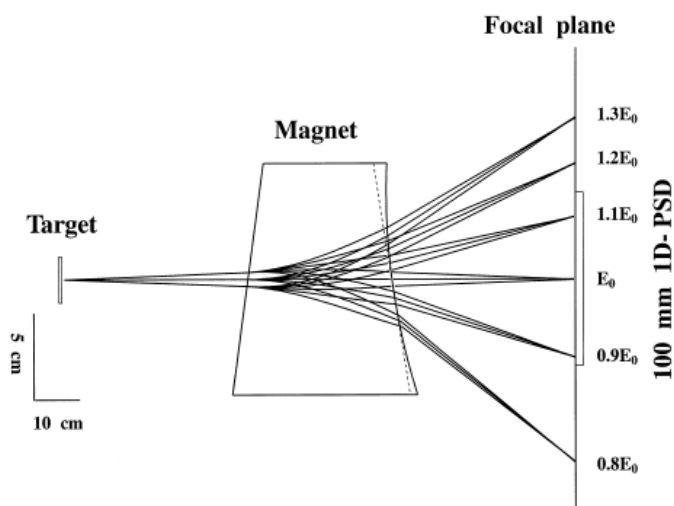


図 2-13 6つの異なるエネルギーを有するイオンの分析器中における軌道の模式図。PSDの中央で検出されるイオンの軌道を直線に変換している。さらに、図の左側のスケールに示すように、図の縦方向を横方向の2倍に拡大して表示している[11]。

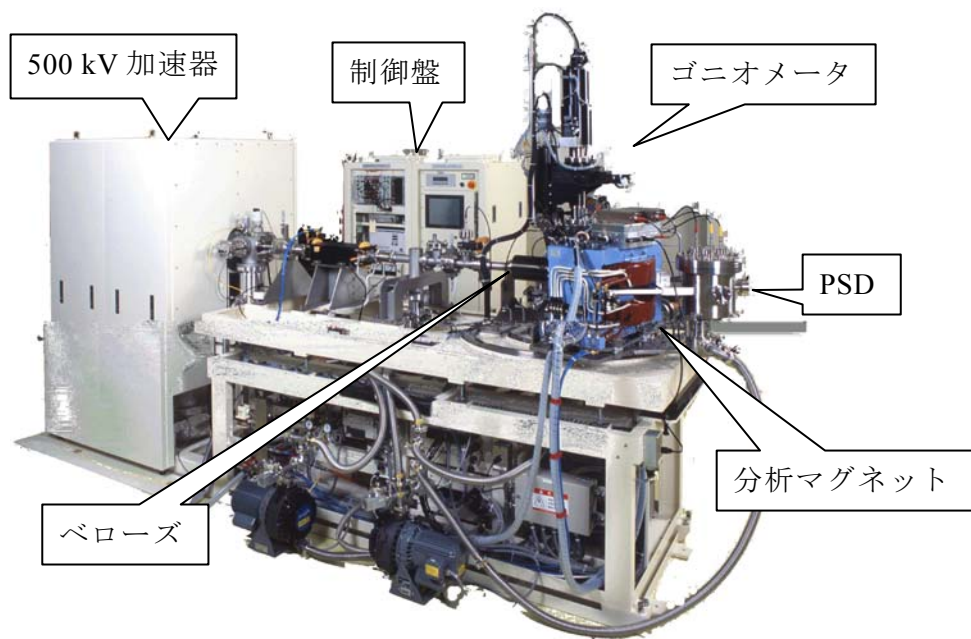


図 2-14 神戸製鋼所製 HRBS500 の外観写真。左側に加速器とイオン源が、右側に分析試料を設置する真空チャンバーと分析マグネットが配置されている。真空チャンバーの上方に突き出ているのは、ビームの入射方向と単結晶試料の結晶軸を正確に制御するための 5 軸ゴニオメータである。ビームラインと分析チャンバーはベローズで接続され、検出角度は連続的に変化させることができる。

2.4 高分解能 RBS の分析精度[12]

2.4.1 散乱断面積に起因する誤差

式 (2.4) で表されるラザフォードの断面積はイオンと原子の相互作用を純粋なクーロンポテンシャルで扱ったときの結果であり、通常の RBS で主に使用されている MeV の He イオンに対してはかなり正確に成り立っている。しかしながら高分解能 RBS で良く用いられている数百 keV の He イオンでは、特に重イオンとの散乱の場合に、原子内電子による核電荷の遮蔽効果が無視できないことが知られている。このため、散乱断面積を求めるには、遮蔽の効果を考慮した相互作用ポテンシャルを用いて計算する必要がある。標的原子が Au と Si の場合に、散乱角が 50° と 150° について計算した散乱断面積を、ラザフォードの断面積で規格化して表示したものを図 2-15 に示す[12]。図には、高速イオンと原子の相互作用ポテンシャルとして良く使われているモリエールポテンシャルと、ユニバーサルポテンシャル (ZBL ポテンシャルとも呼ばれている) の二種類のポテンシャルを使った計算が示されている。これらのポテンシャルはトーマス・フェルミのポテンシャルを解析関数で近似したものである。数 keV 程度のイオンを使う低エネルギーイオン散乱分析法においては、これらのポテンシャルを用いた計算は正確な断面積を与えることができず、実験に合うようにパラメータを修正したポテンシャルが使われる。しかしながら、数百 keV の領域では、イオン-原子間の相互作用ポテンシャルは、モリエールポテンシャルやユニバーサルポテンシャルで十分正確に記述できると考えられている。図 2-15 から、エネルギーが低いほど、標的原子の原子番号が大きいほど、また散乱角が小さいほど遮蔽の効果がより強く表れることがわかる。

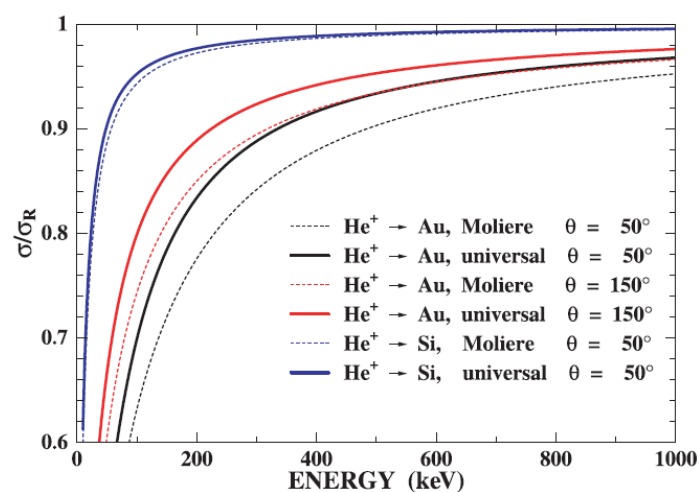


図 2-15 Au と Si によって散乱された He イオンの微分散乱断面積をラザフォードの断面積 σ_R で規格化して表示したもの。モリエールとユニバーサルポテンシャルを用いて計算されている [12]。

高分解能 RBS で良く使われる 300 keV~500 keV 程度のエネルギーでは、Si の断面積はラザフォードの断面積の 98%程度であり、ポテンシャルによる違いも無視できるほど小さい。一方、Au の場合では、ラザフォードの断面積に比べて 10%程度も減少しており、データ解析において無視することはできない。しかも、用いるポテンシャルによる違いも 3~4%と大きく、この違いはそのまま組成分析の際の誤差となりうる。したがって、比較的軽い元素だけで構成されている試料の場合には問題は少ないが、重元素を含む試料の場合は、散乱断面積に 3~4%程度の誤差が生じる可能性に注意する必要がある。

本論文では、ユニバーサルポテンシャルを用いた散乱断面積の近似式[13]により計算した散乱断面積によりスペクトルの解析を行った。

2.4.2 阻止能に起因する誤差

断面積は正確なポテンシャルが与えられれば、厳密に計算することは容易であるが、阻止能に関しては精度の高い理論式は未だ得られてはいない。通常は、多くの測定結果から得られた半経験式を用いることが多い。良く使われているのは、SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) と呼ばれる固体中のイオン散乱のシミュレーションプログラムで使われている阻止能である。SRIM は頻繁に更新が行われており、どのバージョンの SRIM を使うかで阻止能の値も多少異なっている。また SRIM 以外にも、ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements) が 1993 年に纏めた ICRU Report49 と呼ばれる阻止能のデータベースも良く使われている。これらのデータベースで与えられる阻止能を比較してみると、データベース間に数%程度の違いが存在している。この阻止能の精度は、組成分布を求めたときの深さの精度に直接影響するが、組成の誤差を生じる原因にもなりうることに注意する必要がある。阻止能が異なるとエネルギースペクトルの高さが変化するのは、エネルギースペクトルが単位深さあたりの散乱イオン数を示しているのではなく、単位エネルギーあたりの散乱イオン数を示しているからである。例えば阻止能が小さいと、単位エネルギーに対応する深さ領域は広くなり、より多くの原子からの散乱イオンが単位エネルギーあたりの収量に寄与することになる。以上から、異なった阻止能を使って解析すると異なった組成を与えることがわかる。さらに、最新のデータベースが必ずしも適切な阻止能を与えているとは限らない。

本論文では、Si の熱酸化膜を用いて評価した結果から判断し、Ziegler の 1977 年版の阻止能を用いて解析を行った。ただし、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO の計算では、CORTEO への SRIM データベースの組み込みの都合により 2006 年版の SRIM の阻止能を用いた。

2.4.3 荷電状態分布の影響

He イオンを試料に照射したとき、He イオンは He^0 、 He^+ 、 He^{2+} の三種類の荷電状態で散乱される。通常の RBS では半導体検出器を使用して散乱粒子のエネルギーを測定するので、すべての荷電状態の粒子を検出することができる。これに対して、高分解能 RBS では磁場型のエネルギー分析器を用いているため、中性の He 粒子を測定することができない。固体試料を通過したサブ MeV 程度の He イオンの荷電状態分布は過去に多くの測定が行われており、試料の表面を超高真空中で清浄化しない限り物質にほとんど依存しないことが知られている[14]。このエネルギー領域では、荷電状態の分布は試料中において電子の捕獲と損失の過程が繰り返された結果生じる。これらの過程は非常に頻繁に起きるため、内部での荷電状態の記憶は失われて、固体から現れた He イオンの荷電状態分布はほとんど表面のサブ nm 程度の領域で決定される。実際の試料の表面は超高真空中で清浄化しない限り、炭化水素等の汚染層で被われている。このため荷電状態分布はその汚染層において平衡状態になり、物質に依らない分布を与えていると考えられている[15]。

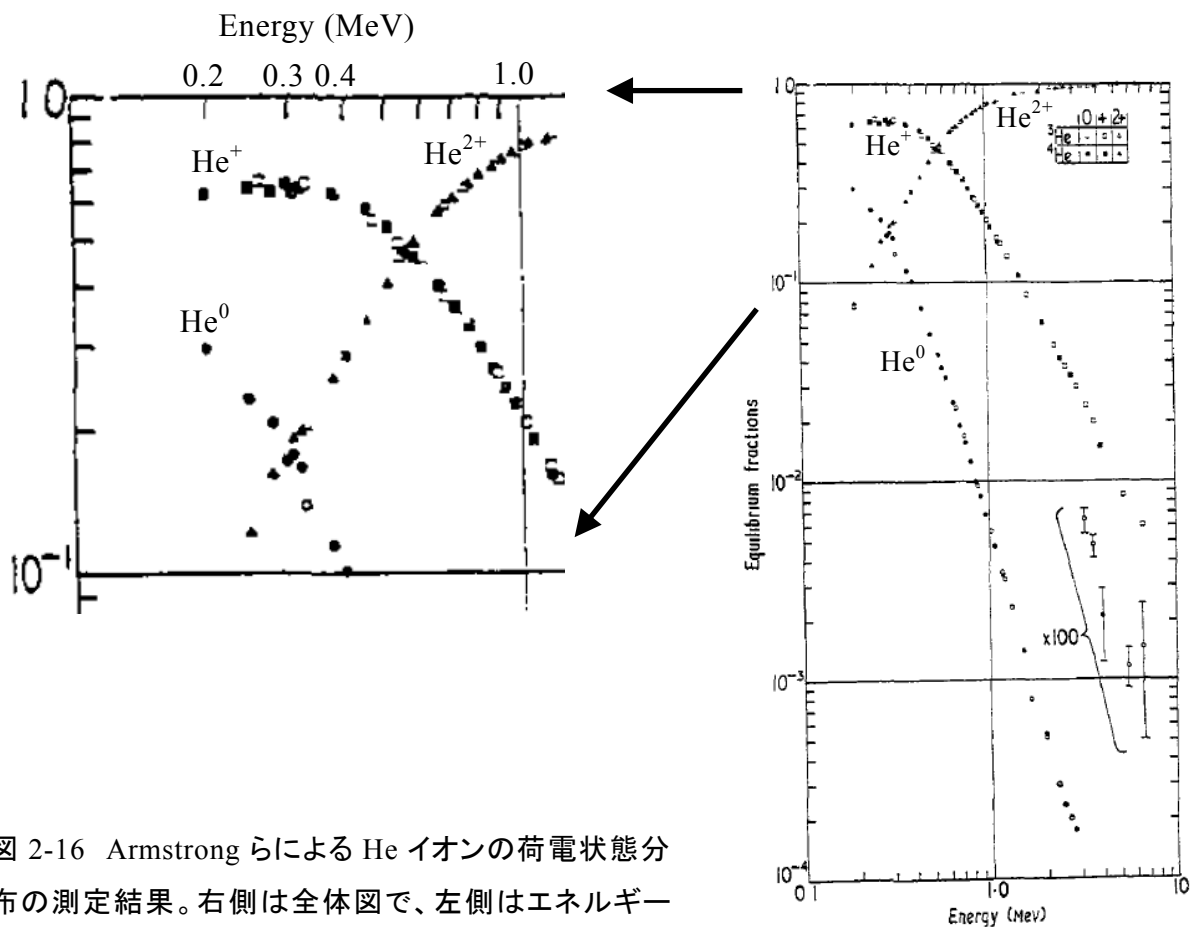


図 2-16 Armstrong らによる He イオンの荷電状態分布の測定結果。右側は全体図で、左側はエネルギー範囲が 100 keV~1 MeV、荷電状態の割合が 0.1~1.0 の領域の拡大図。

Armstrong らは、炭素膜通過後の He イオンの荷電状態分布を詳細に測定し、測定結果に基づく荷電状態分布の経験式を提案している[14]。その測定結果を図 2-16 に示す。この図から、He イオンのエネルギーが約 200 keV~400 keV の領域では 1 価の He イオンの割合が 60~65%で最も高く、またエネルギーに依らずほとんど一定である。このことは、400 keV 程度の He イオンを用いる高分解能 RBS においては、散乱粒子のうちで 1 価の He イオンのみを測定すれば、定量性良く組成分析が可能となることを保障している。

2.4.4 多重散乱の影響

普通に使用されている高分解能 RBS スペクトルのシミュレーションプログラムでは、イオンは直線状の軌道を進みラザフォード散乱後も直線状の軌道を通して試料外に散乱されるとして計算されている。しかしながら、試料が重元素で構成されているときや、表面にすれすれに近い角度で入射ないしは出射する場合には多重散乱の影響が無視できない場合がある。このような多重散乱の影響を取り入れたシミュレーションも開発されてはいるが、長い計算時間が必要で、高分解能 RBS 分析に使用した例は少ない。

3 章と 4 章では、多重散乱の寄与を含むスペクトルを計算することができるモンテカルロシミュレーションコード CORTEO[16]を用いて高分解能 RBS スペクトルの解析を行い、測定スペクトルとの比較や 1 回散乱のシミュレーションスペクトルとの比較によって、多重散乱が高分解能 RBS スペクトルに及ぼす影響を定量的に評価した。また、5 章では、Si 中のホウ素を He プローブ ERDA や Ar プローブ ERDA で測定したときのエネルギースペクトルを、CORTEO を用いて計算し、Si 中における入射イオンと反跳イオンの多重散乱の影響を含んだ深さ分解能を定量的に評価した。

2.5 ERDA の原理

RBS に代表されるイオン散乱分析法は、H や He などの軽いイオンを入射し、それより重い標的原子によって散乱されたイオンを分析する方法である。しかし、(2.1)式からわかるように、入射イオンより軽い標的原子では後方への散乱が生じない。そのため、入射イオンより軽い標的原子を分析する方法として、入射イオンによって反跳された標的原子を検出する、反跳散乱分析 (Elastic Recoil Detection Analysis : ERDA) が用いられる。これにより、入射イオンより軽い原子の分析が可能になる。

図 2-17 のように、運動エネルギー E_1 を持った質量 M_1 の粒子が、静止している質量 M_2 の原子に衝突し、反跳角 φ で反跳散乱された場合を考えると、反跳イオンのエネルギー E_r は

$$E_r = E_1 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varphi \quad (2.9)$$

となる。また RBS と同様に阻止能を使えば、試料内部で反跳された反跳粒子のエネルギーから深さの情報が得られる。散乱断面積 $\sigma(\varphi)$ は次式で与えられ、RBS と同様に高い精度で定量することが可能である[17]。

$$\sigma(\varphi) = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}{2E_1 M_2} \right]^2 \cos^{-3} \varphi \quad (2.10)$$

この反跳散乱を利用した分析 (以下 ERDA と略記する) は、約 30 年前に L'Ecuyer らにより、重元素からなるマトリックス中の軽元素の深さ分布を高感度で分析する手段として報告された[18]。入射イオンとして 30 MeV から 40 MeV の ^{19}F 、 ^{35}Cl 、 ^{79}Br などを用い、Cu 膜や Cu 基板上に形成した LiF や LiOH を用いて Li や H が 30 nm 程度の深さ分解能と 1×10^{14} atoms/cm² レベルの高い感度で検出されている。試料により散乱された入射イオンを除去するために厚さが 5 μm から 7 μm のニッケル膜が用いられており、反跳イオンがこの膜を通過する際のエネルギーロス・ストラグリングが、深さ分解能を決める主たる原因となっていると述べられている。

Doyle らは、2.5 MeV の He イオンを照射して反跳された H を分析し、深さ分解能や感度は重イオン ERDA に若干劣るものの、約 0.1 at.% の感度と約 70 nm の深さ分解能で分析できることを報告している[19]。この方法は RBS に使われている加速器や検出器がそのまま使えることから、水素定量方法として広く利用されるようになり、DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜やアモルファス Si 膜などの薄膜中の水素を定量的に深さ方向分析する手法として汎用的に使われている。

Stoquert らは 240 MeV の ^{127}I を照射し、反跳イオンを原子核物理分野で用いられている検出システム (エネルギー損失 ΔE を測定するイオンチャンバーと、イオンチャンバ

一透過後のイオンのエネルギーを測定する半導体検出器からなる)を用いて、元素識別しながらエネルギースペクトルを測定することにより、全ての元素をほぼ同じ感度とほぼ同じ深さ分解能で分析できることを報告している[20]。

以上のように、RBS装置と併用するERDAでは主としてHeイオンを照射して反跳Hを分析することに用いられる。これに対して、高エネルギー重イオンをプローブとするERDAは、RBSでは感度が低い軽元素に対して高感度で分析することが可能であるだけでなく、全ての元素を分析できることから、理想的な分析手法といえるが、装置が従来のRBSにも増して大型になることが難点である。

本論文の第5章では、数百keV程度の中エネルギーのイオンを用いて、Hよりも重いホウ素をERDAで分析する方法を検討した結果について述べる。

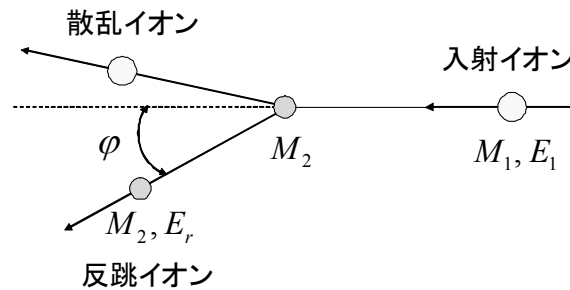


図 2-17 反跳散乱の模式図

2.6 高分解能 ERDA

RBS の分野では、Kimura らによって、磁場型分析器と中エネルギーの He イオンビーム照射によって、1 原子層分解能が達成された。これに対し、ERDA の分野では、Dollinger らによって、磁場型分析器と高エネルギーの重イオンビーム照射によって、1 原子層分解能が達成された。高エネルギーの重イオンを用いる実験施設を有するミュンヘン工科大学のグループが、原子核物理学分野の実験装置として、高いエネルギー分解能 ($E/\Delta E=5000$)、かつ高い検出立体角 (14.7msr) の磁場型エネルギー分析装置 (Q3D と称する) を開発した[21]。Dollinger らは、高エネルギーイオン (例えば 60MeV の $^{127}\text{I}^{23+}$) を照射し、この Q3D を用いて反跳 C イオンを検出することにより、HOPG (高配向黒鉛) の 1 原子層が分解できることを報告している[22]。しかしながら、大型のタンデム加速器や、数 m×数 m もの大きさの高性能な磁場型分析器を設置できる場所は限られており、実用性の観点からは、より小型の ERDA 分析システムの出現が望まれる。

Kimura らは、2.3 節に記述した高分解能 RBS 装置を用い、 500keV の C^+ イオンを水素終端 Si(001) に照射し、反跳された H^+ イオンを 0.28nm の深さ分解能で検出できることを報告している[23]。装置の概要は図 2-18 に示すように、高分解能 RBS 装置そのまま、分析マグネットを回転することによって、検出角度を 25° に設定しただけである。散乱 C^+ イオンは、分析マグネットと PSD の間に設けられている偏向電場を用いて除去する。さらに、kinematic broadning によるエネルギー分解能の劣化を補正するため、分析器の入り口側に設置した Q レンズを作動させている。

本論文の 5 章で述べる He プローブ ERDA による Si 中ホウ素の分析はこの装置を用いて行ったもので、Si 中のホウ素を、表面近傍ではサブナノメートルの深さ分解能で分析することができた。また、5 章で述べる Ar プローブ ERDA による Si 中ホウ素の分析は、図 2-14 に示した神戸製鋼所製の装置を用い、分析マグネットを回転し検出角度を 30° に設定することにより行った。試料によって散乱された Ar イオンを、PSD の前面に設置した $0.7\mu\text{m}$ のマイラー膜で除去することにより、Si 中のホウ素を低いバックグラウンドで分析することができた。

400 kV 加速器

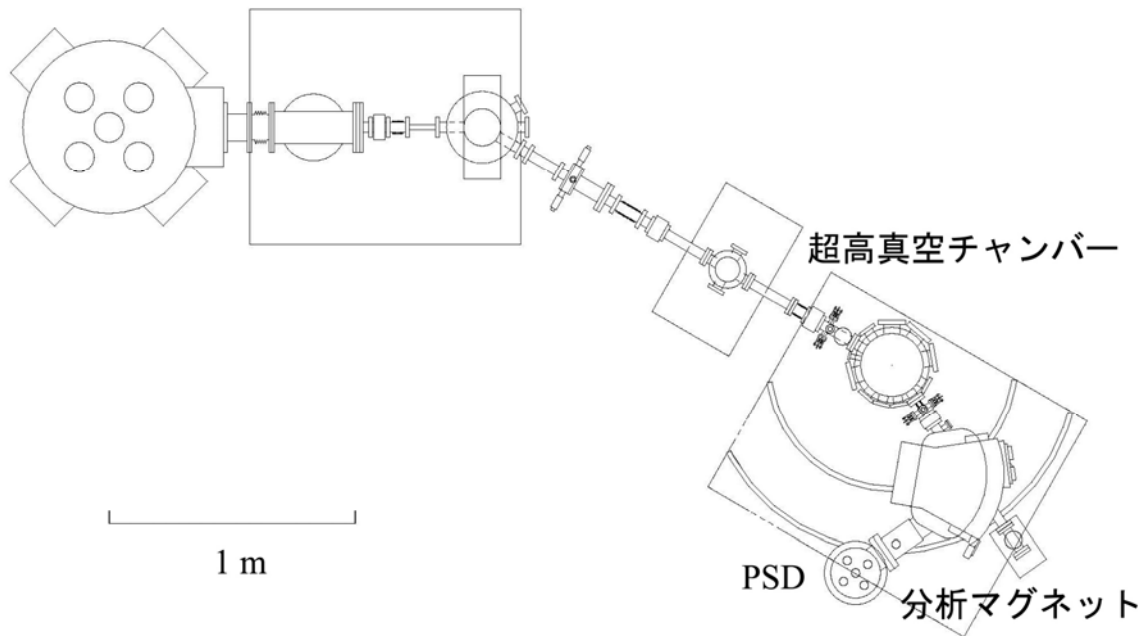


図 2-18 高分解能 ERDA の実験に用いた装置の模式図。高分解能 RBS と同じ装置を用い、散乱角を 25° に設定して測定する。分析マグネットの入り口側には ERDA 分析で顕著になる kinematic broadning の補正のための Q レンズとスリットが、分析マグネットの出口側には妨害イオンを除去するため偏向電極が設置されている。

2.7 モンテカルロシミュレーション

高分解能 RBS/ERDA は、エネルギー分解能が高いため、通常の RBS では殆ど問題にならない多重散乱の寄与が、エネルギースペクトル上に敏感に反映される可能性が高い。その多重散乱の影響を受けた高分解能 RBS/ERDA のスペクトルを詳細に解析するためには、通常用いられている 1 回散乱の解析コードではなく、多重散乱の影響を取り込んだ解析コードを用いる必要がある。

モンテカルロ法によるスペクトル解析コードは、直線軌道の 1 回散乱のみを扱うスペクトル解析とは異なり、微小角散乱を繰り返しその軌道が直線から外れる場合を含むスペクトル、すなわち多重散乱の寄与を含むスペクトルを計算することが可能である。そこで、Schiettekatte によって開発されたモンテカルロシミュレーションコード CORTEO [16] を用いてスペクトル解析を行うことにした。CORTEO は WINDOWS 上で動かすことができ、単純な試料構造であれば、汎用のパソコンを用いて、5~6 時間程度の計算時間で、十分な統計精度を有する RBS/ERDA のスペクトルを得ることができる。

多重散乱は、散乱断面積が大きいほど、イオンの通過距離が長くなるほど、スペクトル上にその影響が現れる確率が高くなる。そのため、3 章における SiO₂ の高分解能 RBS スペクトルにおいては、深い領域に存在する原子によって散乱された約 250 keV 以下のエネルギー領域のスペクトルに影響が現れ、4 章における HfO₂ のスペクトルにおいては、HfO₂ の厚さが増すほど、また、表面から測った出射角が小さくなるほど、低エネルギーテールの強度が増すという現象が認められた。さらに 5 章における ERDA では、Ar プローブ ERDA のように原子番号の大きいイオンを照射した場合には、分析深さとともに急激に深さ分解能が低下するという現象が認められた。これらは多重散乱の影響によるものであり、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いることにより、そのエネルギースペクトルへの影響を、定量的に把握することが可能になった。

第 2 章の参考文献

- [1] W.K.Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicollet: Backscattering Spectroscopy,(Academic Press, New York, 1978).
- [2] L.C.Feldman, J.M.Mayer and S.T.Picraux: Materials Analysis by Ion Channeling, (Academic Press, New York, 1982).
- [3] L.C.Feldman and J.W.Mayer: Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, (Elsevier Science Publishing, 1986).
- [4] K. Kimura, K. Ohshima, and M. Mannami, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2232.
- [5] J. F. Ziegler, The Stopping and Range of Ions in Matter (Pergamon, New York, 1977).
- [6] N. Bohr, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat-Fys. Medd. 18 (1948) No. 8.
- [7] J. Lindhard and M. Scharff: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat-Fys. Medd. 27 (1953) No.15.
- [8] W. K. Chu: Phys. Rev. A 13, (1976) 2057.
- [9] Q. Yang and D.J. O'Connor: Nucl. Instrum. Meth. B 61 (1991) 149.
- [10] J. A. Davies, J. Denhartog, L. Eriksson and J. W. Mayer, Can. J. Phys. 45, (1967) 4053
- [11] 木村健二, 中嶋薫, 表面科学 22 (2001) 431.
- [12] 木村健二, 中嶋薫, 表面科学 28 (2007) 626.
- [13] M. H. Mendenhall and R. W. Weller, Nucl. Instrum. Meth. B 58 (1991) 11.
- [14] J. C. Armstrong, J. V. Mullendor, W. R. Harris and J. B. Marion, Proc. Phys. Soc. 86 (1965) 1283.
- [15] J. A. Phillips, Phys. Rev. 97 (1955) 404.
- [16] F. Schiettekatte, Nucl. Instrum. Meth. B 266 (2008) 1880.
- [17] W. A. Assmann, J. A. Davies, G. Dollinger, J. S. Forster, H. Huber, Th. Reichelt, and R. Siegele, Nucl. Instrum. Meth. B 118 (1996) 242.
- [18] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschenes, B. Terreault, J. G. Martel, and R. St.-Jacques, J. Appl. Phys., 47, (1976) 381.
- [19] B. L. Doyle and P. S. Peercy, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 811.
- [20] J. P. Stoquert, G. Guillaume, M. Hage-Ali, J. J. Grob, C. Ganter and P. Siffert, Nucl. Instrum. Meth. B 44 (1989) 184.
- [21] Löffler, H. J. Scheerer and H. Vonach, Nucl. Instrum. Methods 111 (1973) 1.
- [22] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instrum. Meth. B 136 (1998) 603.
- [23] K. Kimura, K. Nakajima, and H. Imura, Nucl. Instrum. Meth. B 140 (1998) 397.

第 3 章 後方散乱された He イオンの荷電状態分布

3.1 緒言

高分解能 RBS は、散乱された He イオンのエネルギーを、磁場型分析器を用いて測定することにより、表面近傍においては 0.1 から 0.2 nm の非常に高い深さ分解能で定量性の高い深さ方向分析が行える[1]。このように深さ分解能が非常に高いことから、表面や極薄膜の深さ方向分析に広く用いられている。この高分解能 RBS 分析では、磁場型分析器を用いて特定の荷電状態のイオン（通常は 1 価の He イオン）のみを分析している。そのため、測定している全エネルギー領域において、散乱された He イオンの荷電状態の分布を正確に把握しておくことが必要である。

高分解能 RBS は、照射イオンとして 300 keV から 500 keV 程度のエネルギーの He⁺イオンを用い、試料によって散乱された 200 keV から 400 keV 程度のエネルギーの He⁺イオンのスペクトルを磁場型分析器により測定している。Armstrong らは、炭素膜などの薄膜を透過した He⁰、He⁺、He²⁺の割合を精密に測定し、このエネルギー領域では 1 価の He イオンの割合がほぼ一定であることを報告している[2]。しかしながら、これらのエネルギー領域で後方散乱された He イオンの荷電状態分布に関する研究は少ない。もし、荷電状態分布が散乱の幾何学的条件や試料の表面状態に依存するのであれば、高分解能 RBS スペクトルの解析においてそれらの影響を考慮しなければならない。

SiO₂ や Si(001) や Ag/Si(001) などの清浄表面の原子によって散乱された He イオンの荷電状態分布の出射角依存性が、Nakajima らにより調べられている[3]。He⁺ と He²⁺ のイオンの強度比は SiO₂ においては出射角に依存しないが、Si(001) では出射角に依存し、Ag(0.31ML)/Si(001) では、Ag によって散乱された He イオンの強度比は出射角依存性を示さず、Si によって散乱された He イオンの強度比は表面から測った出射角が小さくなると Ag による散乱とほぼ同じ強度比となり、出射角依存性も殆どなくなると報告されている。しかしながら、Nakajima らは超高真空中において清浄化した表面について実験しており、応用の観点からは、実用的な表面に対して出射角依存性を調べる必要がある。すなわち高分解能 RBS 分析に供される工業材料の試料表面は、多かれ少なかれ炭化水素で汚染されていることから、このような汚染された表面をもつ試料によって散乱された He イオンの荷電状態分布および、その出射角依存性を調べることは有用であると考えられる。

この章では、500 keV の He イオンを、実用表面を有する SiO₂(500 nm)/Si に照射し、100 keV~450 keV のエネルギーで後方散乱された 1 価の He イオンの割合のエネルギー分布、およびその出射角度依存性を調べた結果を報告する。

3.2 He イオンの荷電状態分布

ここで、我々の研究の基礎となる、He イオンの荷電状態分布に関する Armstrong らの研究[2]を概観する。彼らの研究を取り上げる理由は、He イオンのエネルギー範囲が 200 keV の低エネルギー領域まで含まれていること、および、Al、Ni、Ag、Au などの薄膜に加え、炭素膜中での平衡荷電状態分布が詳細に調べられていることなど、我々が目的とする実験条件に近い試料が扱われているためである。また、それらの薄膜の表面は清浄表面ではなく実用表面である。

基本的に荷電変換現象は次のように記述できる。He イオンは固体中の原子と衝突を繰り返す間に、He イオンが電子を失うか、電子を捕獲するか、衝突して電子を失う。そのような衝突を多数回繰り返すことによって、He ビームは平衡荷電状態に達する。これらの平衡荷電状態は電子捕獲断面積と電子損失断面積の大きさに決まり、これらはイオンのエネルギー（むしろイオンの速度）に依存する。450 keV までの He イオンの気体中での測定から、気体中を $0.01 \sim 0.1 \mu\text{g cm}^{-2}$ （炭素膜の 0.05～0.5 nm の厚さに相当）通過すれば平衡荷電状態に達することがわかっている。薄膜透過実験では、最も薄い自己支持膜でもこれより数倍厚いので、固体薄膜を透過させれば平衡荷電状態分布が得られる。

炭素薄膜を透過した 100 keV から数 MeV のエネルギーの He イオンの荷電状態分布を図 3-1 に示す[2]。この図からわかるように、低エネルギー領域では中性および 1 価のイオンの割合が高く、200 keV 以下のエネルギー領域では 2 価の He イオンの割合は 0.02 以下である。低エネルギー領域では He^0 の割合は He^+ よりも高いが、200 keV あたりから He^+ の割合が増大し、300～400 keV 付近で最大（約 0.7）かつほぼ一定となり、それ以上のエネルギーでは減少する。 He^{2+} の割合は低エネルギー領域から単調に増大し、高エネルギー領域で支配的になる（5 MeV で約 1.0）。荷電変換過程は物質に依存しないと考えられていたが、Phillips はこの結論が物質表面の汚染によるものであると述べている[4]。

以下に Armstrong らの解析結果を紹介する[2]。荷電状態分布は、種々の荷電状態におけるイオンの電子捕獲と電子損失の断面積の大きさに依存する。1 電子移動反応だけが重要であると仮定すれば、媒体中を単位距離 x だけ移動することによる荷電状態分布の変化率は簡単に以下のように記述できる。

$$\frac{dF_0}{dx} = F_1\sigma_{10} - F_0\sigma_{01} \quad (3.1)$$

$$\frac{dF_1}{dx} = F_2\sigma_{21} + F_0\sigma_{01} - F_1(\sigma_{12} + \sigma_{10}) \quad (3.2)$$

$$\frac{dF_2}{dx} = F_1\sigma_{12} - F_2\sigma_{21} \quad (3.3)$$

ここで、 F_0 、 F_1 、 F_2 は中性、1 価、2 価の割合であり、 σ_{ij} は i 番目から j 番目の状態へ

の荷電変換の断面積である。例えば σ_{10} と σ_{12} はそれぞれ1価の正イオンによる電子捕獲と電子損失の断面積を表す。荷電平衡の状態において、式(3.1)-(3.3)は次のように表される。

$$\frac{F_{1\infty}}{F_{0\infty}} = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10}} \quad (3.4)$$

$$\frac{F_{1\infty}}{F_{2\infty}} = \frac{\sigma_{21}}{\sigma_{12}} \quad (3.5)$$

$$\frac{F_{0\infty}}{F_{2\infty}} = \frac{\sigma_{10} \sigma_{21}}{\sigma_{01} \sigma_{12}} \quad (3.6)$$

Bohr および他の研究者らは、電子捕獲および電子損失の断面積がイオンの速度に対してかなり単純な指数則に従うことを示唆している。その場合には平衡荷電状態分布の比が次の簡単な式で表される。

$$\frac{F_{i\infty}}{F_{j\infty}} = Av^n = BE^{n/2} \quad (3.7)$$

ここで v と E はイオンの速度とエネルギーであり、 A 、 B 、 n は i 、 j に依存する定数である。

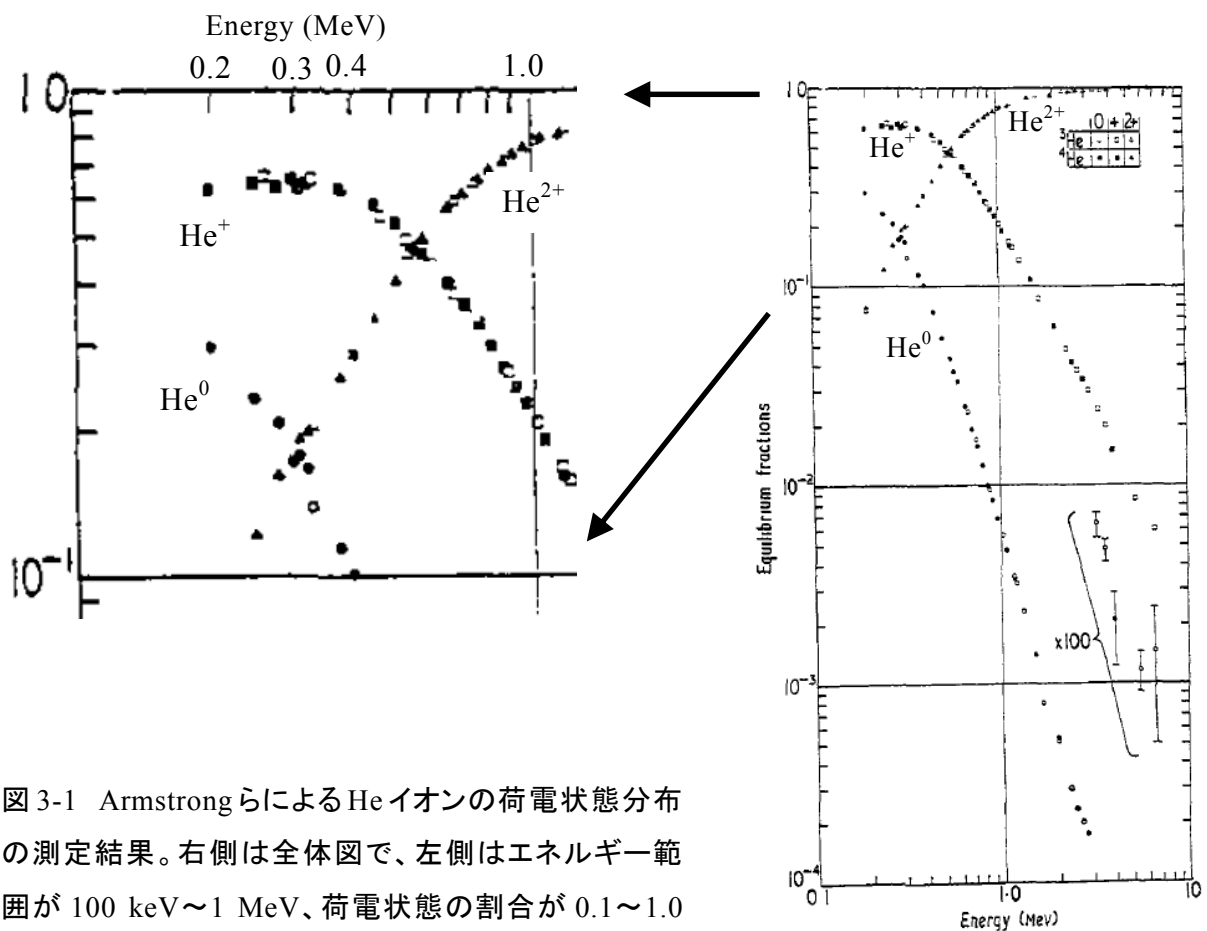


図 3-1 ArmstrongらによるHeイオンの荷電状態分布の測定結果。右側は全体図で、左側はエネルギー範囲が 100 keV~1 MeV、荷電状態の割合が 0.1~1.0 の領域の拡大図。

Armstrong らは、図 3-1 に示されている 200 keV から 6.5 MeV に及ぶ実験結果の全エネルギー領域に亘ってよくフィットする次の式を得た[2]。

$$\frac{F_{0\infty}}{F_{2\infty}} = (8.6 \pm 0.3) \times 10^{-3} E^{-(3.92 \pm 0.03)} \quad (E \text{ in MeV}) \quad (3.8)$$

$$\frac{F_{1\infty}}{F_{2\infty}} = (0.284 \pm 0.005) E^{-(2.13 \pm 0.01)} \quad (E \text{ in MeV}) \quad (3.9)$$

本研究に用いるエネルギー領域について、これらの式から計算した He イオンの荷電状態分布を図 3-2 に示す。以下において、測定スペクトルとシミュレーションスペクトルとの比から求めた 1 価の He イオンの割合を、図 3-2 に示した 1 価の He イオンの割合と比較する。

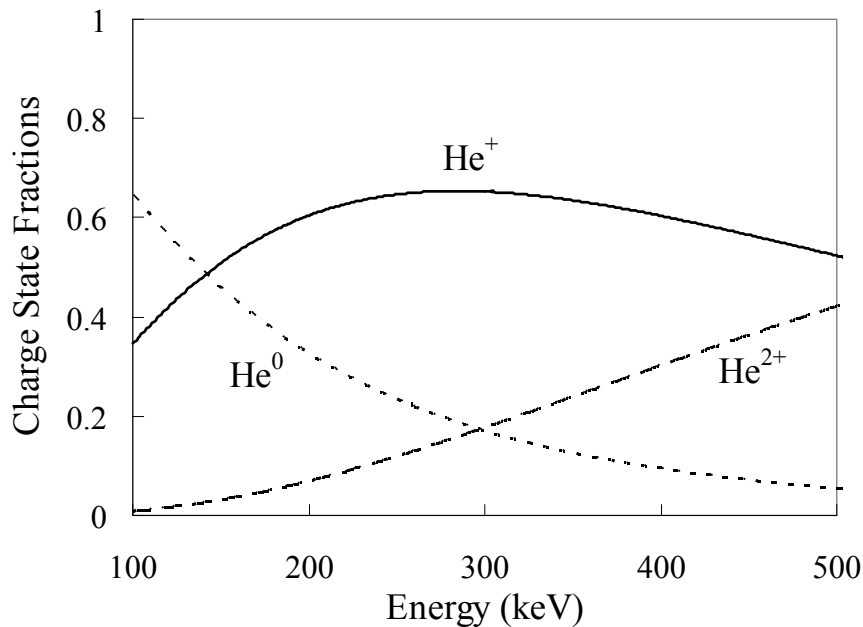


図 3-2 炭素薄膜の透過実験を基に Armstrong らが導出した経験式によって計算した He イオンの荷電状態分布。点線が 0 価、実線が 1 価、2 点鎖線が 2 価の He イオンの割合である。

3.3 実験とシミュレーション

RCA 洗浄した Si(100)表面に、500 nm の SiO₂ 膜を熱酸化により作成した。高分解能 RBS 測定前には SiO₂ 表面に対してはいかなる洗浄処理もしなかった。

高分解能 RBS スペクトルは、神戸製鋼所製の HRBS500 を用いて測定した。500 keV の He イオンビームを 1mm 角に絞り、 1×10^{-6} Pa の高真空中で SiO₂/Si 表面に照射し、散乱角 50°で散乱された He イオンを 90°マグネットでエネルギー分析し、マイクロチャンネルプレートと抵抗性陽極を有する一次元位置検出器 (position sensitive detector (PSD)) で検出した。分析器の有効なエネルギー窓は約 15%であり、例えば、380 から 450 keV の範囲の He イオンのエネルギーを一度に測定することが可能である。磁場を変えて、120 keV から 460 keV のエネルギー範囲の He イオンのエネルギースペクトルを測定した。He イオンビームの強度は約 15 nA/mm²、照射量は 1μC とした。荷電状態分布の出射角依存性を調べるために、試料表面から測った出射角を±0.2°の精度で 5°、10°、および 25°に設定して高分解能 RBS スペクトルを測定した。

スペクトルシミュレーションは、Kido と Koshikawa ら[5]によって開発された標準的なアルゴリズムを用いて行った。散乱断面積の計算は Moliere ポテンシャルを用いて計算した[6]。電子的阻止能は Ziegler の半経験式[7]とブラッグ則を用いて計算した。エネルギーロス・ストラグリングは Yang ら[8]によって与えられた半経験式を用いて計算した。

RBS スペクトルのシミュレーションは、通常、1 回の大角散乱のみが生じているものとの仮定のもとに計算され、通常のスเปクトル解析においては十分な精度を有することが確認されている。しかしながら、荷電状態のエネルギー分布を測定するためにここで用いる方法、すなわち測定スペクトルとシミュレーションスペクトルとの比をとる方法では、低エネルギー領域において予想に反する結果が得られ、それが多重散乱の影響によるものである可能性が考えられたため、多重散乱を考慮したスペクトルシミュレーションが可能なモンテカルロシミュレーションコード CORTEO[9]を用いたスペクトルシミュレーションも行うこととした。

3.4 結果と考察

3.4.1 1 価の He イオンの割合の評価

図 3-3 に、 $\text{SiO}_2(500 \text{ nm})/\text{Si}$ の測定スペクトルとシミュレーションスペクトルの例を示す。入射 He イオンのエネルギーは 500 keV、散乱角は 50° 、表面から測った出射角は 25° である。Si と O のスペクトルはそれぞれエネルギー $\sim 451 \text{ keV}$ と $\sim 417 \text{ keV}$ で立ち上がっている。シミュレーションスペクトルは散乱された He イオンの全ての荷電状態を含んでいる。一方で、測定されたスペクトルは基本的には 1 価の He イオンのみを含む。しかしながら、測定されたスペクトルには 2 価の He イオンが重なって観測されている可能性がある。散乱された He イオンの最大エネルギーは測定条件から約 451 keV である。451 keV の 2 価の He イオンは 1 価の He イオンのスペクトル中において、約 113 keV ($= 451 \text{ keV} / 4$) より低いエネルギー領域に生じる。したがって、113 keV より高いエネルギー領域のスペクトルは 1 価の He イオンのスペクトルからなる。このエネルギー領域の測定スペクトルをシミュレーションスペクトルで割り算することによって、1 価の He イオンの割合を見積もることが出来る。

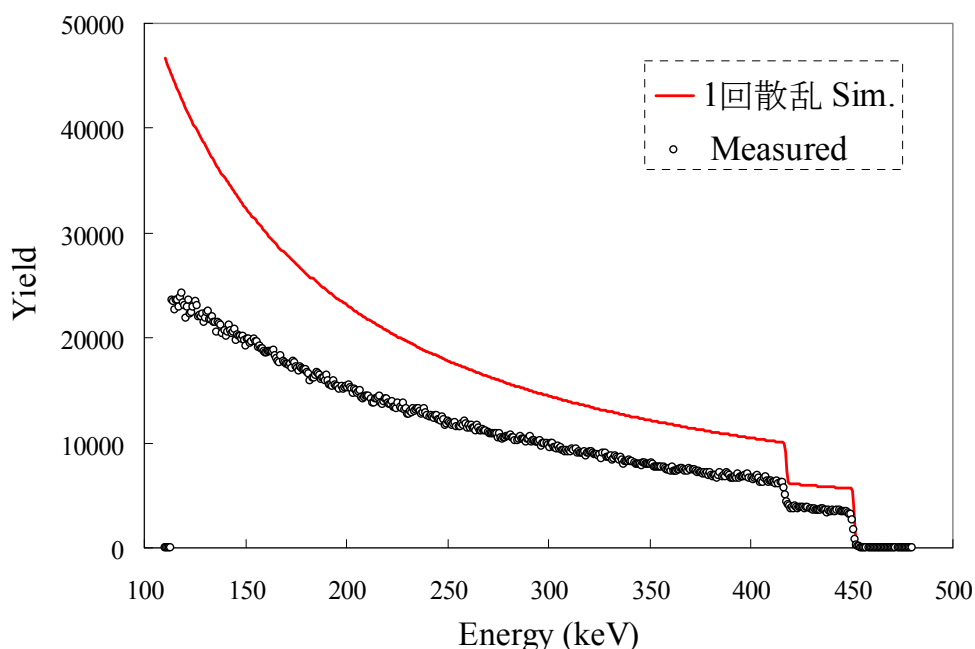


図 3-3 $\text{SiO}_2(500 \text{ nm})/\text{Si}$ について測定した高分解能 RBS スペクトル(○)と 1 回散乱のシミュレーションスペクトル(赤色実線)。500 keV の He^+ イオンを照射し、散乱角 50° 、表面から測った出射角 25° で測定した。

図 3-3 に示した測定スペクトルとシミュレーションスペクトルから得られた 1 価の He イオンの割合を図 3-4 に示す。エネルギー依存性は比較的スムーズで、酸素の立ち上がり位置(~417 keV)より若干高エネルギー側で小さなピークが認められるものの、大きなステップ構造は認められない。酸素の立ち上がり位置の右側の He イオンは Si 原子によって散乱されており、酸素の立ち上がり位置より左側の He イオンは酸素もしくは Si によって散乱されていることを考慮すると、酸素の立ち上がりエネルギー位置を横切って観測されている 1 価の He イオンの割合の比較的スムーズなエネルギー依存性は、Si 原子によって散乱された He イオンと酸素原子によって散乱された He イオンの荷電状態分布に違いが無いことを示している。

比較として、Armstrong らが炭素薄膜の透過実験から得た結果を基に導出した経験式を用いて計算した 1 価の He イオンの割合を図 3-4 に示す[2]。ただし、実験値は、測定スペクトル強度が校正できなかった（検出系の透過率や検出効率を正確に求めることができなかった）ため、350 keV 近傍において、Armstrong らの値と一致するように調整した。この図から、250 keV~450 keV のエネルギー領域において、我々の実験結果は炭素薄膜の透過実験の結果とかなり良く一致していることがわかる。これは、測定に用いた SiO₂ の表面が炭化水素を主成分とする汚染層で覆われていることを示唆している。

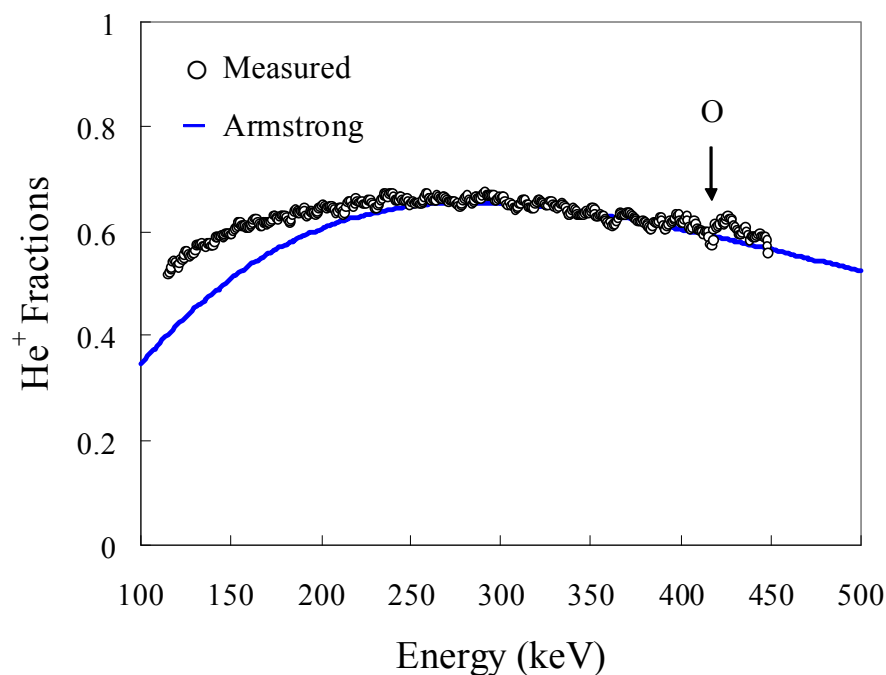


図 3-4 1 価の He イオンの割合の実験値(1 回散乱シミュレーションスペクトルと測定スペクトルの比)(○)および、Armstrong らの経験式による計算値(青色実線)。散乱角は 50°、表面から測った出射角は 25°。実験値は、測定スペクトル強度の校正ができなかった(検出系の透過率や検出効率を正確に求めることができなかった)ため、350 keV 近傍において、Armstrong らの値と一致するように調整した。

3.4.2 1 価の He イオンの割合の出射角依存性

高分解能 RBS では、深さ方向分解能を良くするために出射角を試料表面から 5°前後に設定する場合や、多層膜の測定においてスペクトル間の重なりを避けるために複数の散乱角（出射角）で測定したスペクトルを比較する場合がある。このような場合に、1 価の He イオンの割合が出射角によって変化すると、スペクトル間の正確な比較が出来ず、スペクトルの解析精度が悪くなる可能性がある。そのため、荷電状態が出射角によって変化するかどうかを調べた。

表面から測った出射角が 5°と 10°の場合について測定したスペクトルとシミュレーションスペクトルをそれぞれ図 3-5 と 3-6 に示す。これらのスペクトルの比から算出された 1 価の He イオンの割合を、図 3-4 に示した 25°の場合とともに、図 3-7 に示す。約 250 keV 以上のエネルギー領域では、1 価の He イオンの割合に、出射角依存性は殆ど認められない。

Nakajima らの報告[3]では、Si の清浄表面から散乱された約 360 keV の 1 価の He イオンの割合には出射角度依存性が認められた。散乱イオンの電子捕獲確率は、Bohr によって提案されている velocity matching、すなわち「イオンと電子の速度が近いほど、電子がイオンに捕獲される確率は高くなる」に従う。たとえば、360 keV の He イオンと等価の電子のエネルギーは約 50 eV である。Si の清浄表面から散乱された He イオンの出射角依存性は、真空中にしみだした価電子雲中における荷電変換過程と、内殻電子が重要な役割を担う固体中における荷電変換過程との違いに帰因する。すなわち、Si 清浄表面では、真空中にしみだした価電子のエネルギーが数 eV と低いために、 He^{2+} の電子捕獲確率は低く、価電子雲中の平衡荷電状態分布は固体中のそれに比べて He^{2+} の割合が高い。このように価電子雲中における平衡荷電状態分布が、固体中と異なるのであれば、表面からの出射角が 0° から 90°まで変化するときには、荷電状態分布が価電子雲中の分布から固体中の分布に変化する。

実用表面を有する SiO_2 膜について測定した結果、図 3-7 に示すように、約 250 keV 以上のエネルギー領域において出射角依存性が認められなかった。これは、 SiO_2 膜表面には、その中を通過する He イオンの荷電状態分布が平衡に達するに十分な厚さ（炭素膜の 0.5 nm に相当）の汚染層（炭化水素層）が存在していることを示唆している。

しかしながら、250 keV 以下のエネルギー領域では、1 価の He イオンの割合に出射角依存性が認められ、角度が小さいほど 1 価の He イオンの割合が低下している。出射角依存性があるならば、もっと高いエネルギーで明瞭に見えるはずである。したがって、250 keV 以下で見えている出射角依存性は見かけ上のものである可能性が高い。そこで、1 価の He イオンの割合を算出するために用いた、シミュレーションスペクトルの計算方法について検討することとした。

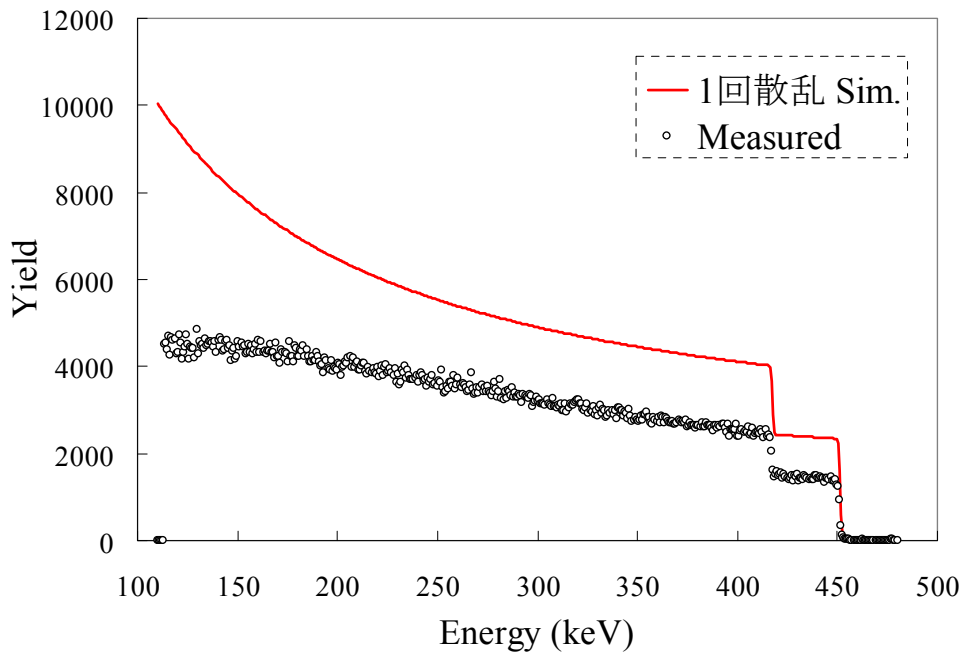


図 3-5 測定スペクトル(○)と 1 回散乱のシミュレーションスペクトル(赤色実線)。SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角 50°、表面から測った出射角 10°で測定した。

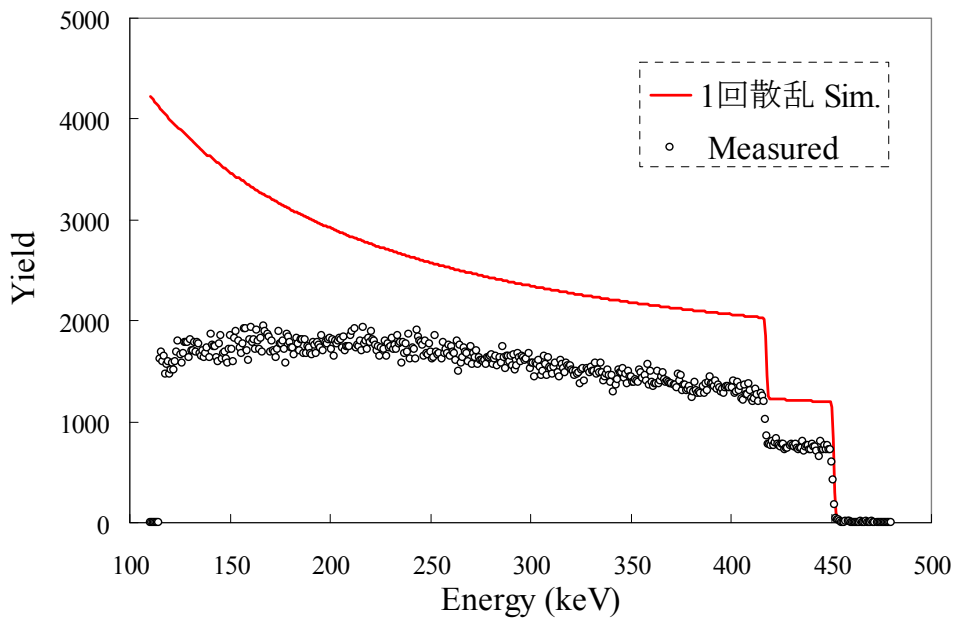


図 3-6 測定スペクトル(○)と 1 回散乱のシミュレーションスペクトル(赤色実線)。SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角 50°、表面から測った出射角 5°で測定した。

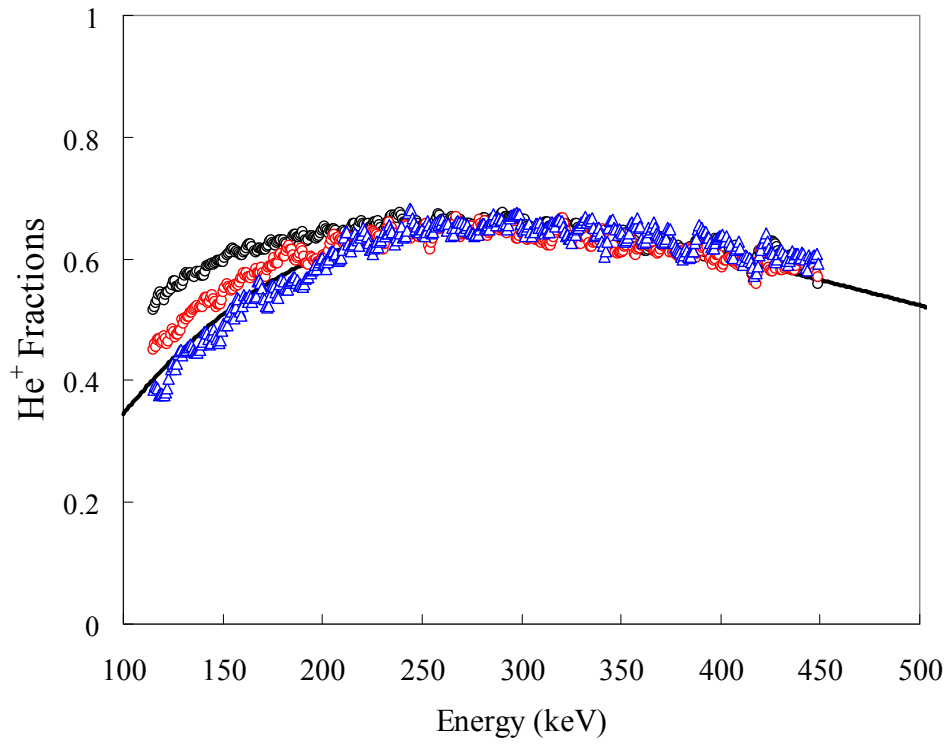


図 3-7 1 価の He イオンの割合を 25°(○)、10°(●)および 5°(△)の出射角に対して測定した結果と、Armstrong らの経験式による計算値(黒色実線)を比較したもの。

3.4.3 モンテカルロシミュレーションによる多重散乱の補正

RBS のスペクトルシミュレーションは、通常、1 回の大角散乱を仮定して計算されており、通常の測定スペクトルの解析に必要な十分な精度が得られている。しかしながら、照射イオンのエネルギーが低い場合や、照射イオンが深い領域から散乱された場合には、測定スペクトルと 1 回散乱のシミュレーションスペクトルとの間に違いが生じる。その原因は、それらの測定においては、多重散乱が生じる確率が高くなるためであると考えられている[10]。そこで、図 3-7 に示された 1 価の He イオンの割合のみかけ上の脱出角依存の原因が多重散乱であると考え、以下の解析を行った。

多重散乱を考慮したスペクトルシミュレーションの方法として、モンテカルロシミュレーションがある。ここでは、Schiettekatte によって開発されたモンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いることとした[9]。SiO₂(500 nm)/Si について 1 回散乱シミュレーションとモンテカルロシミュレーションコード CORTEO により計算されたスペクトルを図 3-8 から図 3-10 に示す。これらの図から、表面から測った出射角が小さくなるに従い、低エネルギー領域で、両者のシミュレーション結果の間での乖離が大きくなるのがわかる。表面から測った出射角が 5°、10°、25°のときの 1 回散乱シミュレーションスペクトルとモンテカルロシミュレーションスペクトルとの比をまとめて図 3-11 に示す。出射角 25°においてさえも 150 keV 付近より低いエネルギーでは多重散乱の影響があらわれ、出射角 5°では、250 keV 付近から多重散乱の影響が現れていることがわかる。

以上のように、モンテカルロシミュレーションによって、SiO₂(500 nm)/Si について測定した高分解能 RBS スペクトルの低エネルギー領域は、多重散乱の影響を受けることがわかった。表面から測った出射角 5°、10°、25°で測定したスペクトルをモンテカルロシミュレーションスペクトルで除した結果をまとめて図 3-12 に示す。測定した全てのエネルギー範囲にわたって、1 価の He イオンの割合に、出射角依存は殆ど認められない結果となった。したがって、1 回散乱のシミュレーションスペクトルで測定スペクトルを除した場合にみられた 1 価の He イオンの割合の出射角依存は、見かけ上のものであり、多重散乱の影響の出射角依存に起因していることがわかった。

ここで示した結果は、高分解能 RBS スペクトルの解析において荷電状態分布の補正をするためにしばしば用いられている単純な方法、すなわち、観測された 1 価の He イオンの RBS スペクトルを炭素薄膜で観測された経験的な 1 価の He イオンの割合 (図 3-2 の実線) で除することにより、250~400 keV のエネルギー領域では、信頼性の高いスペクトルが得られることを保障するものであると考えられる。しかしながら、250 keV 以下のエネルギー領域では、Armstrong らの経験式は我々の測定結果と乖離している。さらに、彼らが経験式を導出するために用いた荷電状態分布の測定値は 200 keV 以上のエ

エネルギーの He イオンである。したがって、250 keV 以下のエネルギー領域においては、Armstrong らの経験式は使わず、図 3-2 に示す実験結果を用いることによって、精度の良い補正ができる。

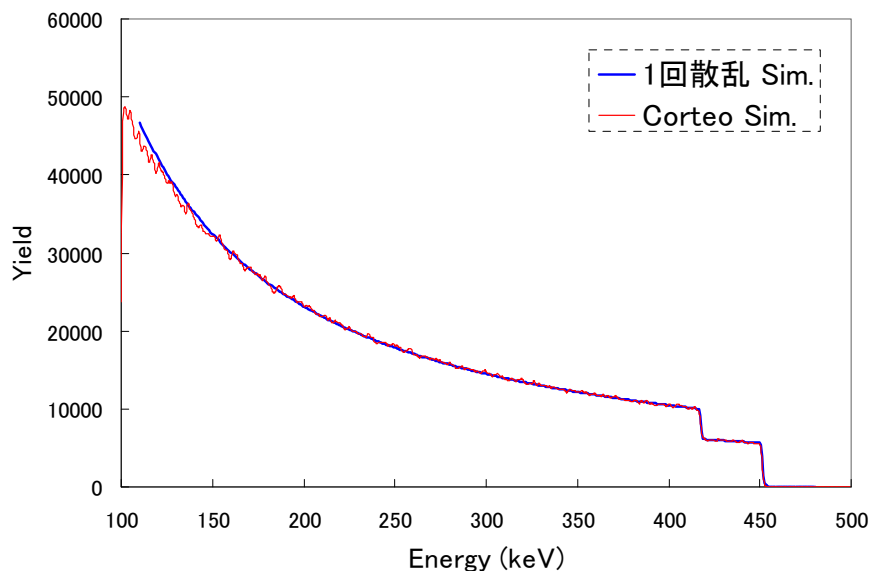


図 3-8 1 回散乱シミュレーション(青色実線)と多重散乱を含むモンテカルロシミュレーション(赤色実線)。SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角は 50°、表面から測った出射角は 25°。

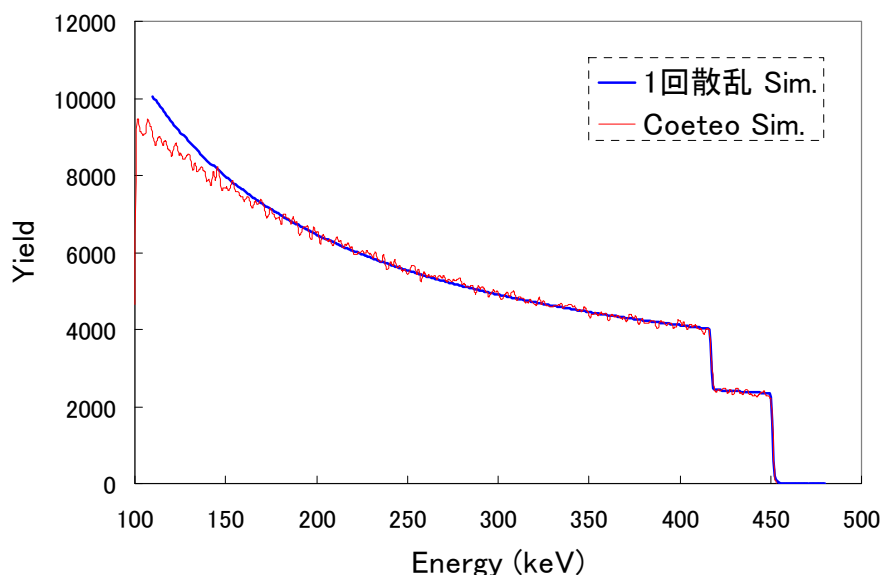


図 3-9 1 回散乱シミュレーション(青色実線)と多重散乱を含むモンテカルロシミュレーション(赤色実線)。SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角は 50°、表面から測った出射角は 10°。

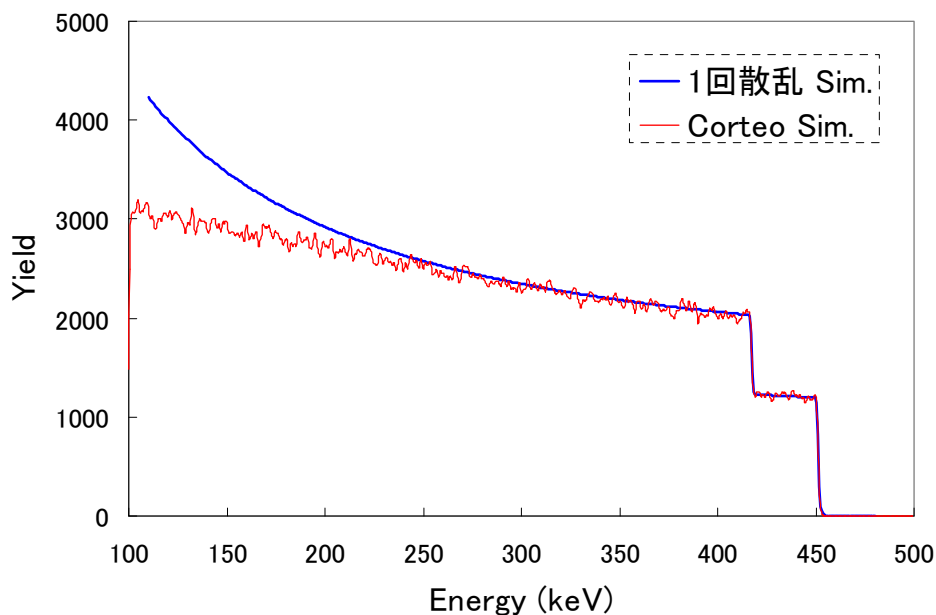


図 3-10 1 回散乱シミュレーション(青色実線)と多重散乱を含むモンテカルロシミュレーション(赤色実線)。SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角は 50°、表面から測った出射角は 5°。

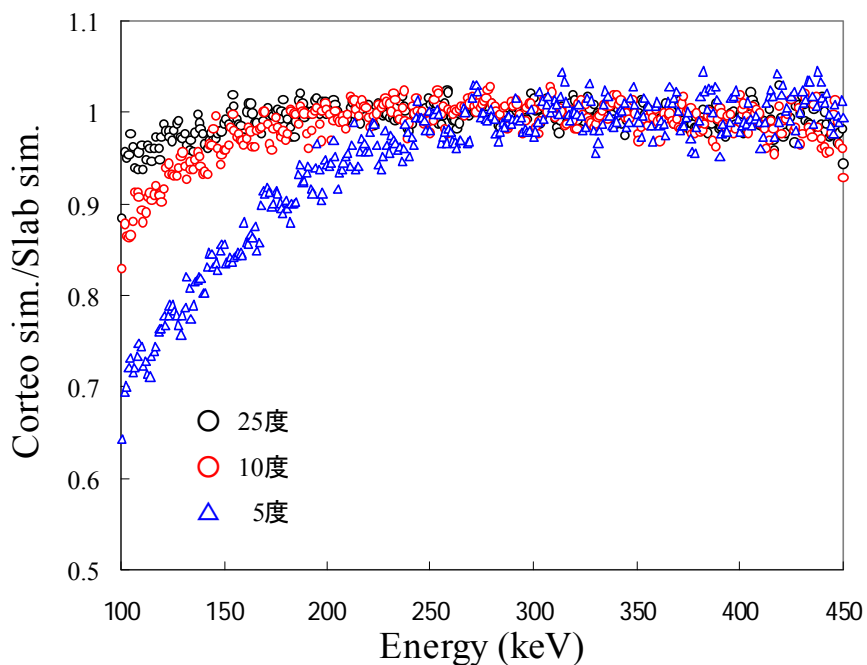


図 3-11 1 回散乱シミュレーションスペクトルとモンテカルロシミュレーションスペクトルとの比。250 keV 以下のエネルギー領域で、両者の乖離が大きくなることが明瞭にわかり、乖離の主たる原因は多重散乱の影響であると考えられる。いずれも SiO₂(500 nm)/Si に 500 keV の He イオンを照射し、散乱角は 50°、表面から測った出射角は 5°、10°、および 25°。

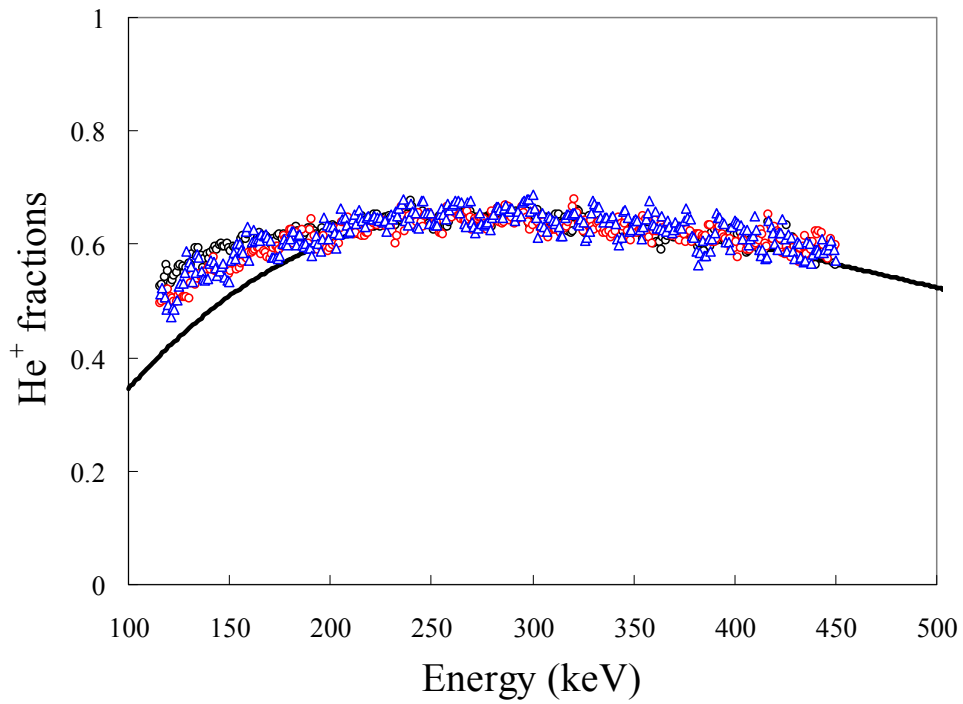


図 3-12 測定スペクトルとモンテカルロシミュレーションスペクトルとの比を Armstrong らの経験式と比較したもの。1 回散乱シミュレーションスペクトルとの比をとった場合に 250 keV 以下で見られた、出射角による違いは殆ど認められなくなった。250 keV から 400 keV の範囲では Armstrong らの経験式による計算値(黒色実線)とよく一致する。

3.5 結言

500 keV の He イオンを SiO₂(500 nm)/Si に照射したときの 1 価の He イオンの割合のエネルギー依存性を測定し、それが出射角度によって変化するかどうかを調べた。調べたエネルギー範囲 (120 keV~450 keV) において 1 価の He イオンの割合は、出射角依存性を示さず、250 keV から 400 keV の領域では、Armstrong らの炭素薄膜の透過実験に基づく経験式と良く一致した。これらの結果は、測定に用いた試料の表面が薄い汚染層 (おそらく炭化水素層) によって覆われていると考えることによって理解することができる。これらの結果は、高分解能 RBS の解析でしばしば使われている荷電状態分布の影響の単純な補正方法、すなわち、測定スペクトルを Armstrong らの炭素薄膜透過実験に基づく経験式で除すること、を保障するものである。しかしながら、250 keV 以下の領域では著者らの結果と乖離してしており、Armstrong らの経験式による補正は使えないことがわかった。250 keV 以下のエネルギー領域においては、図 3-2 に示す著者らの実験結果を用いることによって、精度の良い補正ができる。また高分解能 RBS のように中エネルギーの He イオンを用いる測定では、標的原子の原子番号が大きい場合や、表面から測った出射角が小さい場合や、試料の深い領域から散乱されたイオンを測定する場合には、多重散乱の影響が生じる可能性が高くなるため、モンテカルロシミュレーションにより、あらかじめ、多重散乱の影響があらわれるエネルギー範囲や散乱条件を調べておくことが重要である。

第 3 章の参考文献

- [1] K. Kimura, K. Ohshima, and M. Mannami, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2232.
- [2] J. C. Armstrong, J. V. Mullendor, W. R. Harris and J. B. Marion, *Proc. Phys. Soc.* 86 (1965) 1283.
- [3] K. Nakajima, Y. Okura, M. Suzuki and K. Kimura, *Nucl. Instrum. Meth.* B219-220 (2004) 514.
- [4] J. A. Phillips, *Phys. Rev.* 97 (1955) 404.
- [5] Y. Kido and T. Koshikawa, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 187.
- [6] M. H. Mendenhall and R. W. Weller, *Nucl. Instrum. Meth.* B58 (1991) 11.
- [7] J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1977).
- [8] Q. Yang, D. J. O'Connor, and Z. Wang, *Nucl. Instrum. Meth. B* 61 (1991) 149.
- [9] F. Schiettekatte, *Nucl. Instrum. Meth. B* 266 (2008) 1880.
- [10] E. Steinbauer, P. Bauer, and J. Biersack, *Nucl. Instrum. Meth. B* 45 (1990) 171.

第 4 章 高分解能 RBS における多重散乱の影響

4.1 緒言

第 3 章において、表面から小さな角度に散乱された He イオンのスペクトル、および、試料の深い領域から散乱された He イオンのスペクトルにおいて、多重散乱の影響が無視できないことをみてきた。また、Bauer らは 100 keV の H イオンを 25 nm~100 nm の Au 薄膜に照射して測定した RBS スペクトルにおいて、Au のピークの低エネルギー側にテールが生じ、その強度が Au 薄膜の厚さとともに増大することから、このテールの原因が多重散乱であると報告している[1]。

ここでは、450 keV の He イオンを用いた高分解能 RBS 法で、2 nm~6 nm の HfO₂ 膜を分析する際の多重散乱の影響について述べる。Bauer らの測定[1]と比較すると、散乱断面積は同程度であるが、膜厚は 1/10 程度であることから、多重散乱の影響は Bauer らの測定結果よりも小さいと考えられる。しかしながら、高分解能 RBS のエネルギー分解能は Bauer らが用いた通常の RBS よりも 10 倍以上高いことから、多重散乱の影響が本当に無視できるかどうかは必ずしも明らかではない。

4.2 高分解能 RBS による極薄高誘電率膜の評価

半導体の MOS (metal oxide semiconductor (MOS)) デバイスの電界効果トランジスタに用いられるゲート絶縁膜には SiO₂ が使われてきたが、トランジスタの微細化の進展とともに膜厚が薄くなり、リーク電流の増大やゲート電極から Si 基板へのドーパント元素の拡散などの問題が生じてきたことから、HfO₂ などの高誘電率物質へと置き換えられている[2]。MOS トランジスタの電気特性は、ゲート絶縁膜と Si 基板の界面近傍における組成の深さ（厚さ）方向における分布に大きく依存することから、高誘電率ゲート絶縁体と Si 基板の界面近傍における元素の深さ方向分布を知ることは非常に重要である[2,3]。さらに、ゲート絶縁膜の厚さはたかだか数 nm の厚さしかないことから、原子層レベルの深さ分解能で界面近傍の組成変化を正確に評価できる分析手法が求められていた。

二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectroscopy (SIMS)) は、ppm レベルの感度と、サブナノメートルの深さ分解能を有することから、マイクロエレクトロニクス産業において、元素の深さ方向分析の手段として広く使われてきた。しかしながら SIMS は、HfO₂ などの高誘電率薄膜と Si 基板の界面を正確に評価する方法としては、必ずしも最適な分析手法であるとは言えない。なぜなら界面近傍では、スパッタ速度の変化や二次イオン化率の変化などに加えて、プローブイオンの衝突カスケードによるロックオンやミキシング層の形成、それに伴う高誘電率膜成分元素と Si 基板との反応の促進などが生じるからである。これらの現象が生じるため、SIMS の深さプロファイルにおいて、基板方向への重元素の不自然なテールが生じることが報告されている[4]。

高分解能 RBS 法は、SIMS あるいは、Ar イオンスパッタを併用する X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) やオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy (AES)) などの手法とは異なり、非破壊で深さ方向分析が可能であることから、高誘電率薄膜と基板の界面付近における元素の分布を調べることににおいては、より適切な手法であると考えられる[5]。高分解能 RBS によって Si 基板上に形成した高誘電率薄膜を分析した例がいくつか報告されており、界面近傍における組成変化が詳細に調べられている[5,6]。高分解能 RBS は、非破壊、かつ高い深さ分解能で定量的な深さ方向分析が可能であること、さらには、極薄高誘電率膜の主成分として Hf や Zr など比較的原子番号の高い元素が用いられているために高感度で検出できることから、高誘電率膜と Si 基板との界面の評価に有効な評価手法となっている。

4.3 RBS 分析における多重散乱の研究

通常の RBS スペクトルへの多重散乱の影響をはじめて系統的に研究したのは Weber らである[7-10]。彼らは系統的な測定と 2 回散乱モデルに基づくシミュレーションを行い、RBS スペクトルの低エネルギー領域に 2 回散乱に起因するテールが存在することを見出した。このテールは、照射イオンのエネルギーが低く、試料の厚さが増し、試料の原子番号が大きくなるにしたがって大きくなる。その後の Bauer らによる高精度なモンテカルロシミュレーションを用いた研究により、Weber らが用いた試料や測定条件において得られた RBS スペクトルに現れる低エネルギーテールは、複数回の大角散乱や多重散乱によって生じたものであることが示された[1]。低エネルギーテールは、テールが生じているエネルギー領域に重なる他の元素のバックグラウンドとなることから、検出下限の低下や定量精度の悪化をもたらす可能性がある。さらに、低エネルギーテールが、主スペクトルを形成している薄膜中の元素が下地中に拡散することによって生じたのか、それとも、このような元素の拡散がない試料において多重散乱の影響によって生じたのかを判別することができなければ、誤った結論に導かれる可能性がある。

照射イオンのエネルギーが数 MeV の RBS では、5 nm の ZrO_2/Si のような薄い膜の場合については、多重散乱に起因する低エネルギーテールは殆ど認められないとの報告もある[11]。しかしながら、高分解能 RBS の測定においては、高い深さ分解能を実現するために、通常の RBS に比べて低いエネルギーの He イオン（数百 keV）を用いており、小さな出射角（表面から $5^\circ \sim 10^\circ$ ）による測定も多いことから、多重散乱の影響を調べる必要があると考えられる。多重散乱の影響は GEANT4 [12] や CORTEO [13] のようなモンテカルロシミュレーションコードを用いて計算することが可能であるが、計算にはかなり長い時間を要する。実用上の観点から、高分解能 RBS の測定をする前に多重散乱の影響があるかどうか判断できれば、より適切な測定条件を設定することが可能になる。それゆえ、多重散乱を解析モデルに基づいて短時間に評価できることが強く望まれる。

この章では、Si 基板上に形成した厚さ数 nm の HfO_2 膜について高分解能 RBS スペクトルを測定し、多重散乱の影響を調べた結果を述べる。 HfO_2 膜の厚さを変えた場合や、2 nm の HfO_2 膜を用いて表面から測った出射角を変えた場合、高分解能 RBS スペクトルの Hf のピークの低エネルギー側にテールが認められた。これらのテールは、1 回散乱のシミュレーションスペクトルおよび多重散乱の影響を考慮したモンテカルロシミュレーションスペクトルと比較することによって、主として多重散乱の影響によって生じていることがわかった。そこで、このテールを簡単に短時間で評価するために、解析的な式を導出した。導出した式は、測定スペクトルと比較することによって評価した。

4.4 実験とシミュレーション

試料は、希フッ酸で洗浄した Si ウエハを熱酸化して厚さ 1 nm の酸化膜を形成し、その上に厚さ 2 nm から 6 nm の HfO₂ 膜を形成した。高分解能 RBS スペクトルは HRBS500 (神戸製鋼所製) を用いて測定した。450 keV の He⁺ イオンビームを 1 × 1 mm² のサイズに絞り、ベースプレッシャーが 1 × 10⁻⁶ Pa の高真空チャンバー中で HfO₂/SiO₂/Si に照射した。HfO₂/SiO₂/Si から 50° から 57° の方向に散乱された He⁺ イオンを 90° 磁場型分析器でエネルギー分析し、マイクロチャンネルプレートと抵抗性陰極を有する 1 次元位置検出器 (position sensitive detector (PSD)) によって検出した。長さ 100 mm の PSD を用いると中心エネルギーの約 15% が分析器のエネルギー範囲になる。例えば、380 から 450 keV のエネルギー範囲で、散乱された He⁺ イオンのエネルギースペクトルが一度に測定できる。He⁺ イオンビームの電流密度は約 15 nA/mm² とし、照射量は 10 μC/mm² とした。

多重散乱の影響を評価するために、2 種類のスペクトルシミュレーション方法を用いた。1 つは 1 回散乱モデルに基づく計算方法である。エネルギースペクトルは城戸と越川[14]によって開発された標準的なアルゴリズムを用いて計算した。散乱断面積は Moliere ポテンシャルを用いて計算した[15]。電子的阻止能は Ziegler の半経験式[16]によって計算し、ブラッグ則により計算した。エネルギーロス・ストラグリングは、Yang らによって導出された半経験式[17]によって計算した。もう 1 つのシミュレーションは、多重散乱を含んだ計算ができるもので、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO [13]を用いてスペクトルシミュレーションを行った。

4.5 結果と考察

4.5.1 1 回散乱シミュレーションと測定結果との比較

450 keV の He^+ イオンを Si(100) 基板に対して [110] チャネリング条件 (入射角 $\theta_i = 45^\circ$) で入射させ、 57° の散乱角 (出射角 $\theta_e = 12^\circ$; 試料表面から測った角度) で $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2(1\text{ nm})/\text{Si}(100)$ について高分解能 RBS スペクトルを測定した。 HfO_2 の厚さは 2、4、および 6 nm である。測定スペクトルを図 4-1(a) に示す。430 keV 近傍に見られる大きなピークが Hf の信号に相当する。4 nm の厚さの HfO_2 膜でも Hf のピークにプラトーが認められ、このことは高分解能 RBS の深さ分解能が高いことを物語っている。比較のために 1 回散乱モデルを用いたシミュレーションスペクトルを実線で示した。このシミュレーションでは、 HfO_2 膜は一様であると仮定した。観測されたスペクトルとシミュレーションスペクトルとの一致は非常に良い。しかしながら、図 4-1(b) のように縦軸を拡大してスペクトルを表示すると、測定スペクトルには、シミュレーションスペクトルには認められない、低エネルギーテールが明瞭に認められる。このテールは、 HfO_2 膜の厚さが増すとともに大きくなる。テールを除けば、6 nm の厚さの HfO_2 膜でさえも測定スペクトルとシミュレーションスペクトルとの一致はかなり良い。観測されたテールの起源には、Si 基板中への Hf の拡散、 HfO_2 膜の不均一性、もしくは多重散乱など、いくつかの可能性があるが、2 nm の厚さの膜にテールが殆ど見られないことや、いずれの厚さの膜のスペクトルも立下りが急峻であることから、Hf の拡散や HfO_2 膜の不均一性がテールの原因であるとは考えにくい。

次に、低エネルギーテールが殆ど認められなかった厚さ 2 nm の膜について、表面から測った出射角を 12° より小さくした場合に、低エネルギーテールが生じるかどうかを調べた。厚さ 2 nm の HfO_2 膜に 450 keV の He^+ イオンを入射角 $\theta_i = 45^\circ$ で照射し、 5° 、 7° および 10° の出射角で測定した高分解能 RBS スペクトルを図 4-2(a) に示す。シミュレーションの結果も実線で示した。測定スペクトルとシミュレーションスペクトルの違いを明瞭にするために縦軸を拡大したスペクトルを図 4-2(b) に示す。出射角が 10° の場合には観測されたスペクトルと計算スペクトルは非常に良く一致しているが、出射角が小さくなるに従い、主ピークの低エネルギー側にテールが現れることがわかった。膜厚の増大に伴うテールの増大や出射角の減少に伴うテールの増大などの挙動は、低エネルギーテールの起源が、試料中における He イオンの多重散乱であることを強く示唆している。これを裏付けるために、多重散乱を扱うことが可能なモンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて高分解能 RBS スペクトルを計算した。

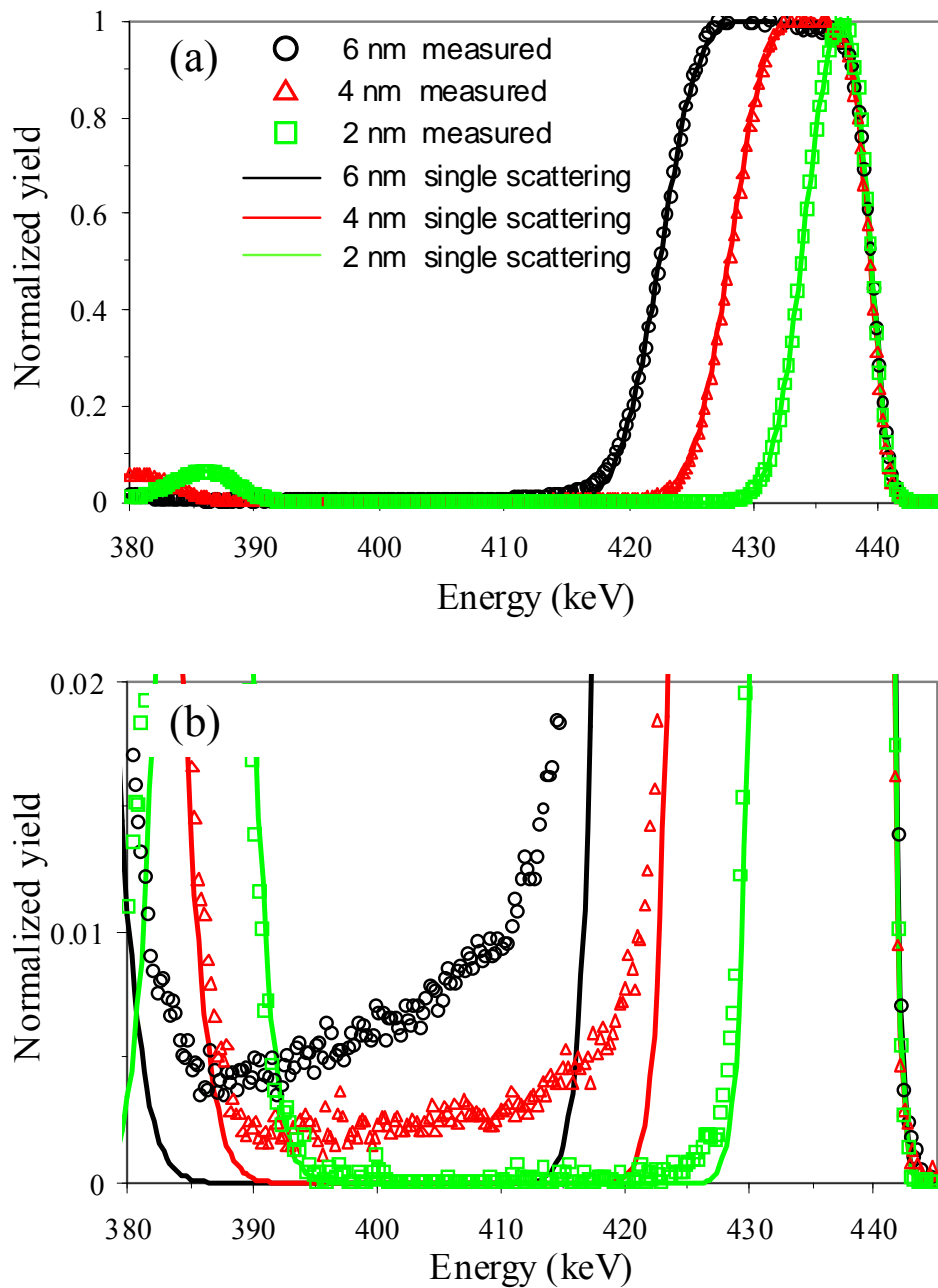


図 4-1 (a)Si(100) 基板の上に形成した厚さ 2、4 および 6 nm の HfO_2 膜について、450 keV の He^+ イオンを、[110]チャネリング条件で入射し、散乱角 57° (出射角 12°) で測定した高分解能 RBS スペクトル。実線は 1 回散乱モデルを用いてシミュレーションしたスペクトル (b) 同スペクトルの縦軸を拡大したもの。測定スペクトルとシミュレーションスペクトルとの違いが 4 nm と 6 nm の HfO_2 膜において明瞭に認められる。

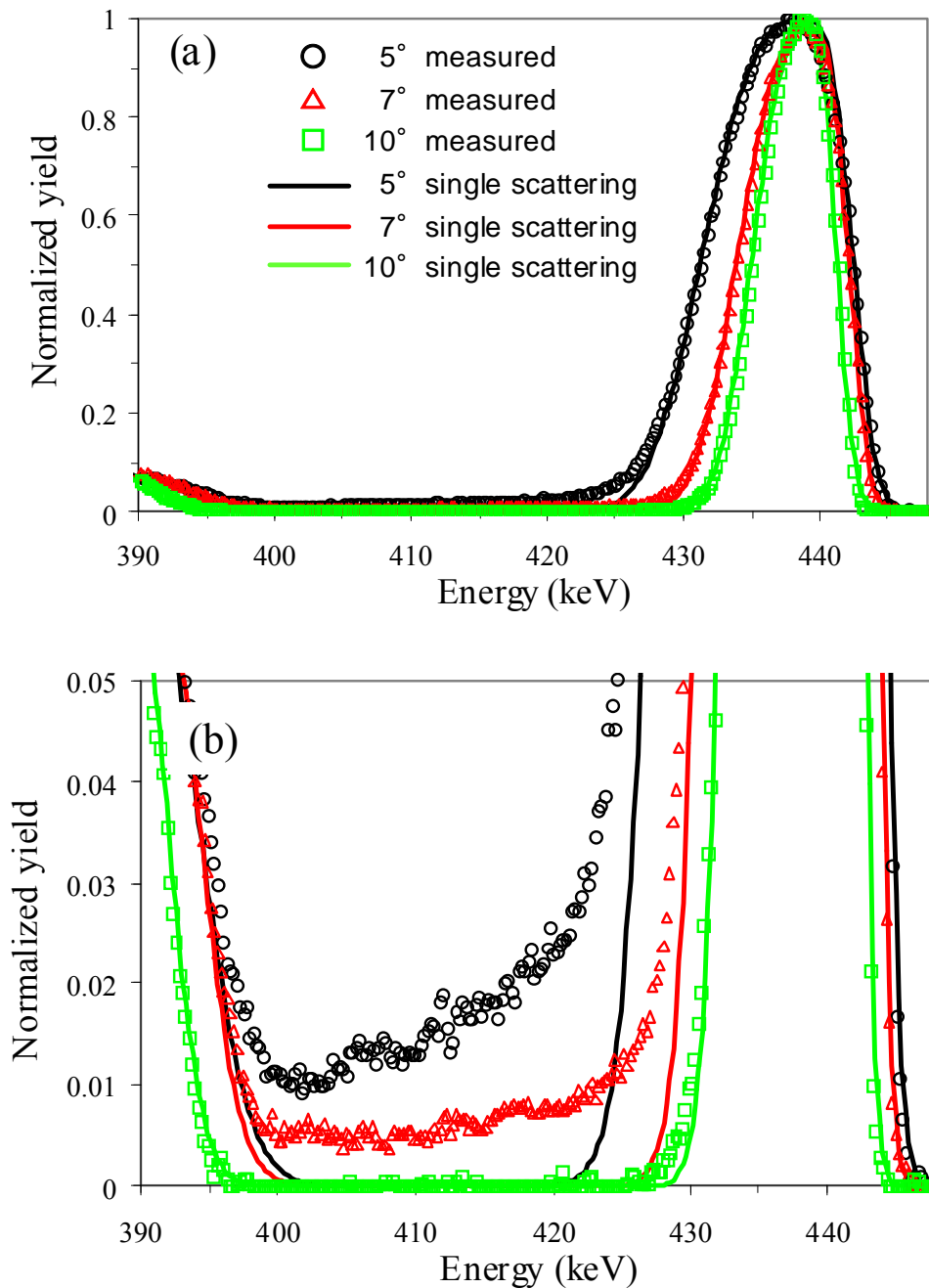


図 4-2 (a) Si(100) 基板の上に形成した厚さ 2 nm の HfO_2 について、450 keV の He^+ イオンを、[110]チャネリング条件で入射し、出射角 5°、7° および 10° で測定した高分解能 RBS スペクトル。実線は、1 回散乱モデルを用いたシミュレーションスペクトル。(b) 同ースペクトルの縦軸を拡大したもの。測定スペクトルとシミュレーションスペクトルとの違いが、5° と 7° の出射角において明瞭に認められる。

4.5.2 モンテカルロシミュレーションと測定結果との比較

測定スペクトルとモンテカルロシミュレーションスペクトルとの比較を図 4-3 と 4-4 に示す。シミュレーションにおいて、 HfO_2 膜と SiO_2 膜は一樣で、ラフネスはゼロであると仮定した。観測されたテールがモンテカルロシミュレーションによって非常に良く再現されたことは、テールの起源が確かに多重散乱であることと HfO_2 と SiO_2 の界面が急峻であることを示している。このことは、正確な深さ分析のためには多重散乱の影響を考慮すべきであることを実証するものである。

これらの結果はモンテカルロシミュレーションが多重散乱の影響を見積もるためには非常に有用であることを示している。しかしながら、散乱強度が弱いテール部分の形状を精度良く計算するには CPU に Intel CORE i5 を用いたパソコンで、1つのスペクトルを計算するのにも 5~6 時間はかかる。実用上の観点からは、高分解能 RBS の測定をする前に多重散乱の影響があるかどうかかわれば、多重散乱の影響が少ない測定条件を選んで分析することが可能になる。しかしながら多重散乱の影響がない範囲で最も適した測定条件（入射エネルギー、散乱角、入射角等）を決定するためには、数多くの条件でシミュレーションを行う必要があり長い計算時間が必要となる。そのため、短時間で多重散乱の影響を見積もることが可能な、解析的な式の開発が強く望まれる。次節において多重散乱の影響を見積もる解析式を導出し、開発した式の評価を行う。

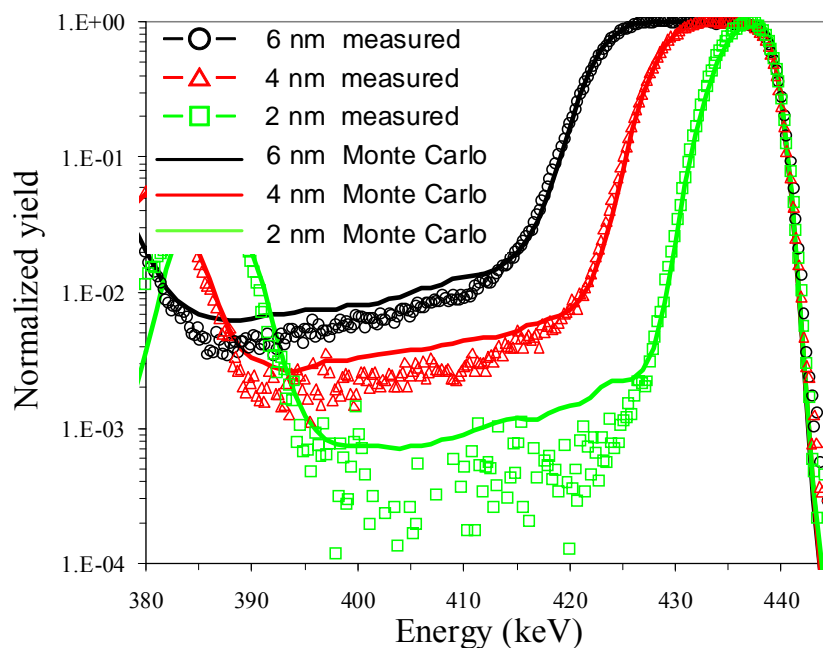


図 4-3 Si(100) 基板の上に形成した厚さ 2、4 および 6 nm の HfO_2 について、450 keV の He^+ イオンを、[110]チャネリング条件で入射し、散乱角 57° (出射角 12°) で測定した高分解能 RBS スペクトル。実線はモンテカルロシミュレーションコードにより計算したスペクトル。

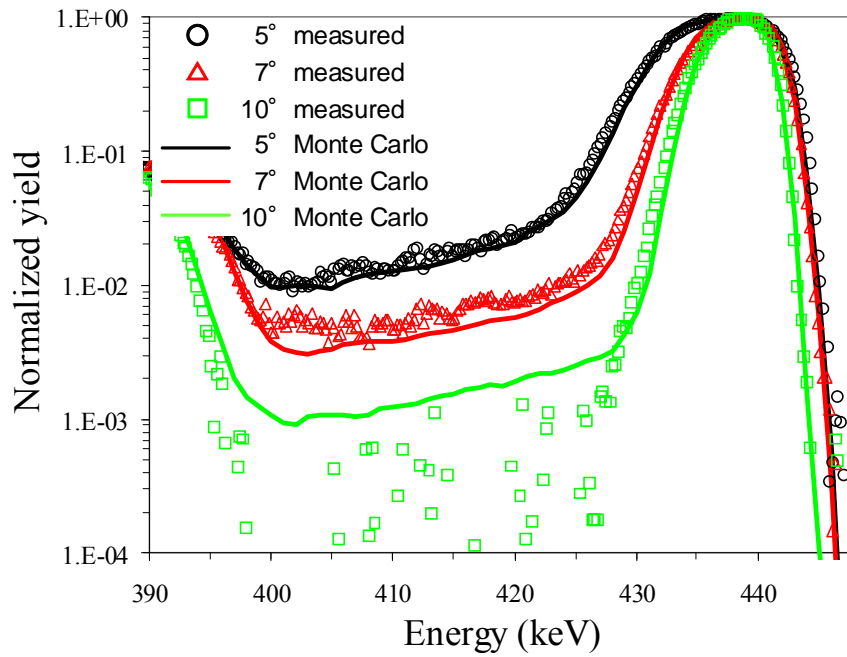


図 4-4 Si(100) 基板上に形成した厚さ 2 nm の HfO_2 について、450 keV の He^+ イオンを、[110]チャネリング条件で入射し、表面から測った出射角 5° 、 7° および 10° で測定した高分解能 RBS スペクトル。実線はモンテカルロシミュレーションコードにより計算したスペクトル。

4.5.3 多重散乱の影響を評価する解析式の導出

多重散乱によりイオンの軌道に沿って生じる入射イオンの角度分布（多重散乱分布と称されることが多い）は、広範囲に研究されてきた。Sigmund らは、厚さ L のターゲットを通過したイオンの多重散乱分布を遮蔽クーロンポテンシャルに対して計算した[18]。

彼らは換算偏向角 $\tilde{\alpha} = \frac{Ea}{2Z_i Z_T e^2} \alpha$ および換算行程長 $\tau = \pi a^2 N L$ を用いてスケーリング

された多重散乱分布関数 $f(\tilde{\alpha}, \tau)$ を導出した。ここで α は偏向角、 E はイオンのエネルギー、 Z_i と Z_T はそれぞれイオンとターゲット原子の原子番号であり、 N はターゲットの原子密度、遮蔽半径 a は次式で与えられる。

$$a = \frac{0.885a_0}{(Z_i^{2/3} + Z_T^{2/3})^{1/2}} \quad (4.1)$$

Sigmund らが、Thomas-Fermi ポテンシャルを用いて計算した多重散乱分布関数 $f(\tilde{\alpha}, \tau)$ をガウス関数と比較した結果を図 4-5 に示す。この図から、換算行程長 τ が増すに従って多重散乱分布がガウス関数に近づくことがわかる。

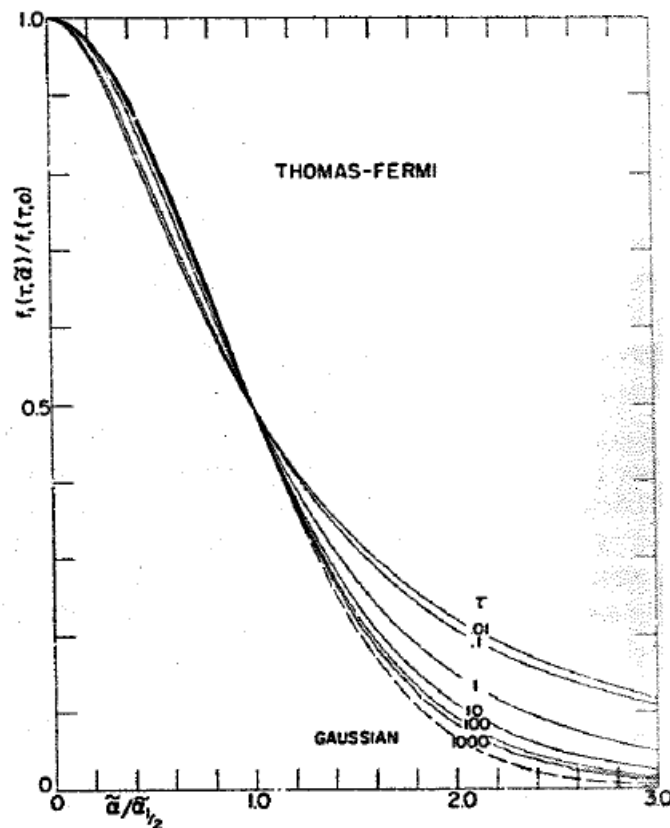


図 4-5 Thomas-Fermi ポテンシャルを用いて計算した多重散乱分布関数 $f(\tilde{\alpha}, \tau)$ が、幾つかの換算膜厚 τ についてプロットされており、ガウス関数が、比較のために示されている[18]。

分布関数 $f(\tilde{\alpha}, \tau)$ の半値幅 $\tilde{\alpha}_{1/2}$ は τ の関数として解析的に見積もることができる。多重散乱分布がガウス関数でよく近似できる τ の値が大きいところでは、半値幅は次式で近似できる。

$$\tilde{\alpha}_{1/2} = C\tau^D, \quad (4.2)$$

ここで定数 C と D はそれぞれ 0.5 と 0.62 である[19]。ここでは多重散乱によって生じる低エネルギーテールを見積もるためにこの近似式を用いる。高分解能 RBS 測定 of 散乱の幾何学的配置を図 4-6 に示す。エネルギー E_{in} の He イオンを入射角 θ_i でターゲット上に入射し、散乱角 Θ (出射角 θ_e) で散乱されたイオンを分析器で測定する。多重散乱を無視すれば、深さ Z から散乱され測定されるイオンの軌道は図 4-6 に太い実線で示したような単純な直線になる。もしも多重散乱を考慮すると、イオンの軌道はこの単純な直線軌道から外れる。その結果 Θ とは少し異なる散乱角 (図 4-6 に示したように散乱面内で θ_x 、散乱面に垂直方向に θ_y だけ異なる角度) で散乱されたイオンが分析器で検出される場合がある (細い実線で示した)。これらの偏向した軌道を通ったイオンは、直線軌道とは異なる行程長を有し、直線軌道より長い行程長を持つイオンが、観測された低エネルギーテールに寄与する。これらのイオンの入射および出射軌道の行程長は次式で近似的に与えられる。

$$L_i \cong \frac{z}{\sin \theta_i}, \quad L_e \cong \frac{z}{\sin(\theta_e - \theta_x)} \quad (4.3)$$

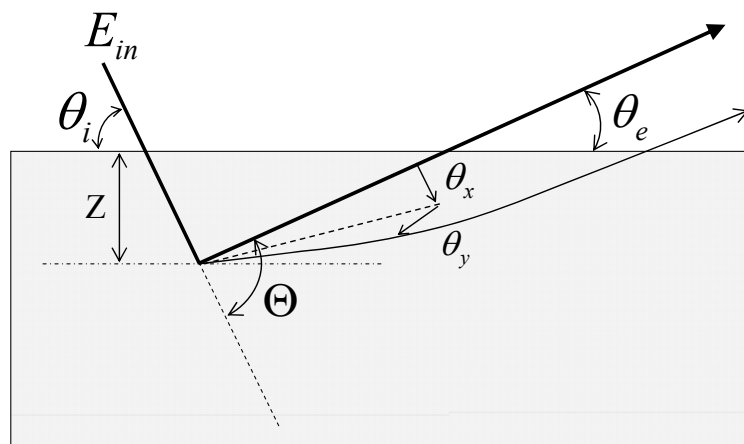


図 4-6 今回の高分解能 RBS 測定 of 散乱の幾何学的配置図。入射角 θ_i でエネルギー E_{in} の He^+ イオンをターゲットに照射し、散乱角 Θ 方向に散乱されたイオンを分析器で測定する。多重散乱を無視したイオンの軌道は単純な直線であり、それを太い実線で示した。多重散乱のために散乱角 Θ から θ_x 、 θ_y だけずれた散乱角でも分析器によって検出されるイオンの軌道を細い実線で示す。このようなイオンが低エネルギーテールに寄与すると考える。

阻止能 S のエネルギー依存性を無視すれば、分析器で測定されるイオンのエネルギーは次式で与えられる。

$$E_{out} \cong K(\theta)(E_{in} - L_i S) - L_e S, \quad (4.4)$$

ここで $K(\theta)$ は実際の散乱角 $\theta = \sqrt{(\Theta - \theta_x)^2 + \theta_y^2}$ に対するカイネマティック因子である。分析器の受け角の範囲内に散乱されたイオンのエネルギースペクトルは次のように書ける。

$$Y(E) \cong \iiint \frac{N}{\sin \theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) \Delta\Omega \delta(E - E_{out}) g_{\sigma(L)}(\theta_x, \theta_y) d\theta_x d\theta_y dz, \quad (4.5)$$

ここで N はターゲットの原子密度、 $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$ は微分散乱断面積、 $\Delta\Omega$ は分析器の受け角、 $g_{\sigma(L)}(\theta_x, \theta_y)$ は行程長 $L = L_i + L_e$ に対する多重散乱分布を記述する2次元ガウス関数である。このガウス関数の標準偏差は次式で与えられる。

$$\sigma(L) = C \frac{2Z_i Z_T e^2}{\sqrt{2 \ln(2)} E_{in} a} (\pi a^2 N L)^D. \quad (4.6)$$

一般に角度偏差 θ_x と θ_y は名目散乱角 Θ よりかなり小さいので、実際の散乱角 θ は Θ で近似できる。そこで、式(4.5)の θ_y の積分はすぐに行えて次式になる。

$$Y(E) \cong \frac{N}{\sin \theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta) \Delta\Omega \iint \delta([S(\theta_x)]z - K(\Theta)E_{in} + E) g_{\sigma(L)}(\theta_x) d\theta_x dz, \quad (4.7)$$

ここで阻止能因子 $[S(\theta_x)]$ は次式で定義される。

$$[S(\theta_x)] \equiv S \left\{ \frac{K(\Theta)}{\sin \theta_i} - \frac{1}{\sin(\theta_e - \theta_x)} \right\}, \quad (4.8)$$

また、 $g_{\sigma(L)}(\theta_x)$ は1次元ガウス関数である。式(4.7)における z に関する積分は容易に行われて、次式のようになる。

$$Y(E) = \frac{N}{\sin \theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta) \Delta\Omega \int_{\theta_L}^{\theta_U} \frac{1}{[S(\theta_x)]} g_{\sigma(L^*)}(\theta_x) d\theta_x, \quad (4.9)$$

ここで、

$$L^* \equiv \frac{K(\Theta)E_{in} - E}{[S(\theta_x)]} \left\{ \frac{1}{\sin \theta_i} - \frac{1}{\sin(\theta_e - \theta_x)} \right\} \cong \frac{K(\Theta)E_{in} - E}{S}. \quad (4.10)$$

式(4.9)の積分範囲の下限 θ_L は、(矩形スペクトルの立下り位置のエネルギーにより決まるため) 次式で定義される。

$$\frac{K(\Theta)E_{in} - E}{S(\theta_L)} = D, \quad (4.11)$$

ここで D はターゲットの厚さである。積分範囲の上限 θ_U は、もし角度偏差 θ_x が出射角 θ_e より大きければ、イオンはターゲットの下側に散乱され再び表面に達することは殆ど無

いことから決まり、 θ_e となる。このようにして、積分の上限と下限は次式のようになる。

$$\theta_U = \theta_e, \quad (4.12)$$

$$\theta_L = \theta_e - \arcsin\left(\frac{1}{(K(\Theta)E_m - E)/DS - 1/\sin\theta_i}\right). \quad (4.13)$$

阻止能因子 $[S(\theta_x)]$ は積分範囲においては、 $g_{\sigma(L^*)}(\theta_x)$ と比べると θ_x に対してゆっくり変化するので、積分の外に出すことにより式(4.9)の積分は近似的に実行できて、次式のようになる。

$$Y(E) \cong \frac{N}{\sin\theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta)\Delta\Omega \frac{1}{\langle[S(\theta_x)]\rangle} \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{\theta_e}{\sqrt{2}\sigma(L^*)}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\theta_L}{\sqrt{2}\sigma(L^*)}\right) \right\} \quad (4.14)$$

ここで $\langle[S(\theta_x)]\rangle$ は積分範囲における $[S(\theta_x)]$ の平均値であり、通常の阻止能因子 $[S(0)]$ で近似できる。式(4.14) は多重散乱によるスペクトルの低エネルギーテールを記述している。他方、1 回散乱近似は薄膜に対して矩形のスペクトルを与え、スペクトル高さは次式のようになる。

$$Y_s \cong \frac{N}{\sin\theta_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Theta)\Delta\Omega \frac{1}{[S(0)]}. \quad (4.15)$$

このようにして、矩形の主スペクトルの強度で規格化した低エネルギーテールの規格化収率は次式で与えられる。

$$\frac{Y(E)}{Y_s} \cong \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{\theta_e}{\sqrt{2}\sigma(L^*)}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\theta_L}{\sqrt{2}\sigma(L^*)}\right) \right\}. \quad (4.16)$$

4.5.4 解析式と測定結果との比較

この章で実際に測定に用いた HfO_2/Si 試料に対して式(4.16)を用いて多重散乱による低エネルギーテールを計算し、その結果を測定スペクトルとともに、実線で図 4-7 と 4-8 に示す。計算されたテールは、測定値よりも小さく、特に薄い膜と大きい出射角に対して小さい値となった。図 4-7 では 2 nm と 4 nm に対する規格化収率が 10^{-6} 以下となり、図 4-8 では出射角 $\theta_e = 10^\circ$ に対する規格化収率が 10^{-5} 以下となり、いずれも図の縦軸の範囲外となった。

この観測結果と計算結果との不一致は、多重散乱分布に対してガウス関数を用いたことに帰せられる。多重散乱分布は、 $\tau \gg 1$ の条件においてガウス関数で良く近似できる。しかしながら、今回の実験条件は、 τ が 0.1–1 の領域に相当し、正確な多重散乱分布は図 4-5 に示されているように、 $\tilde{\alpha} > \tilde{\alpha}_{1/2}$ において、ガウス分布よりも大きなテールを有することになる。式(4.9)の積分領域はこの角度領域($\tilde{\alpha} > \tilde{\alpha}_{1/2}$)に相当するため、ガウス関数を用いると、観測された高分解能 RBS スペクトルの低エネルギーテールを低く見積もることになる。このように、より正確にテールを見積るためには、ガウス関数を補正しなければならない。その補正は、幅の大きなガウス関数を用いることによって実効的に実施することができる。そこで式(4.6)の定数 C をフィッティングパラメータとみなして、式(4.16)を用いて Hf ピークの低エネルギーテールを再度計算した。 C を 1 にすることで、ベストフィッティングが得られたので、その計算結果を図 4-9 と 4-10 に実線で示した。今回、用いた近似がかなり粗いことを考慮すると、一致はかなり良いと考えられる。これは、導出した式が、高分解能 RBS スペクトルにどの程度のテールが生じるかをすばやく見積もることに用いることが出来ることを示している。より良い見積りのためには、正確な多重散乱分布を用いなければならない。これは数値的に実施することはできるが、式(4.16)のような解析式を導くことは困難である。導出した解析式を実用分析に用いるには、まず解析式によって測定条件をある程度絞込んでおいて、次にモンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて適切な測定条件を決定するという方法が効率的である。これにより、高分解能 RBS スペクトルに多重散乱の影響によるテールが生じない条件でスペクトルを測定することが可能になる。

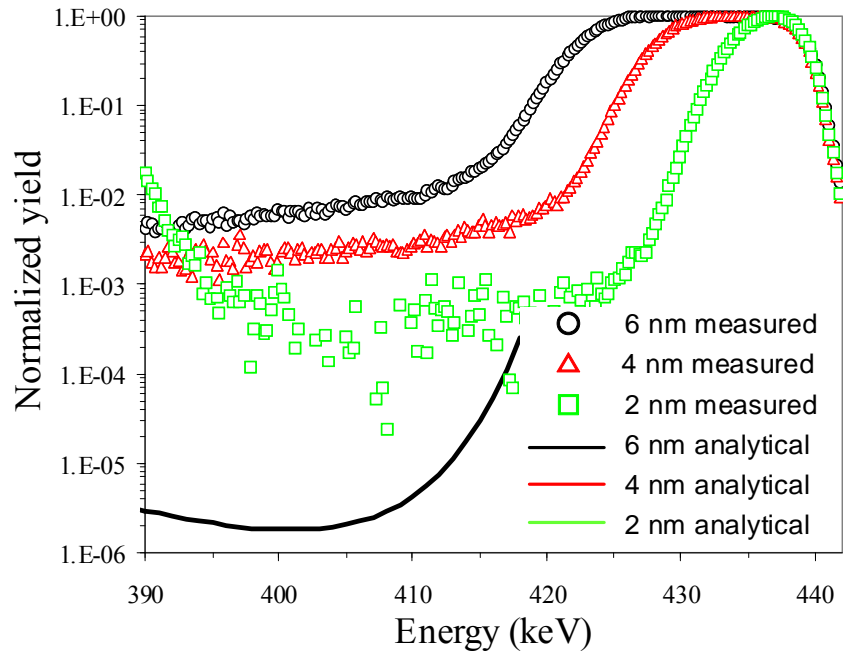


図 4-7 測定された高分解能 RBS スペクトルと、式(4.16)を用いて計算した低エネルギーテールとの比較。測定スペクトルは図 4-1 および 4-2 と同じである。式(4.6)の定数 $C=0.5$ の場合。

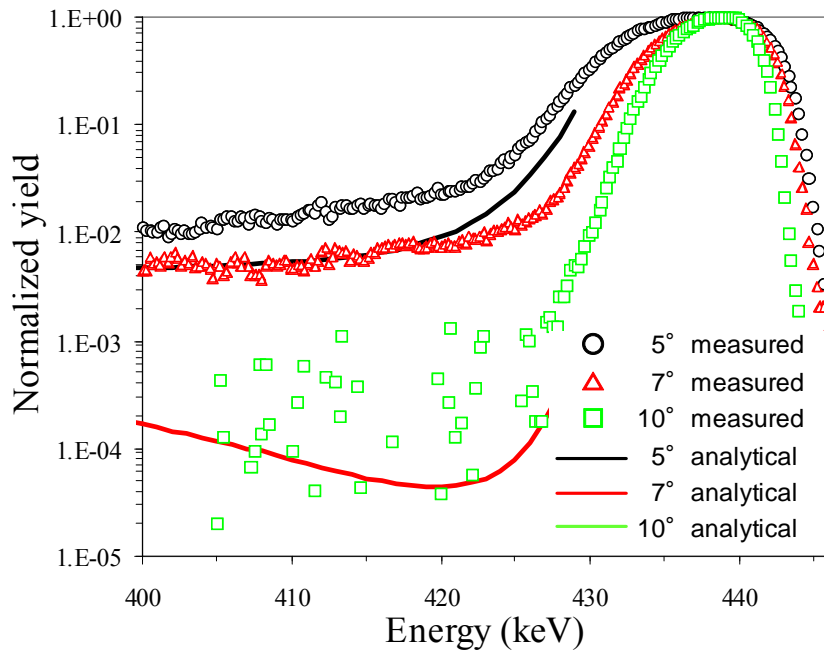


図 4-8 測定された高分解能 RBS スペクトルと、式(4.16)を用いて計算した低エネルギーテールとの比較。測定スペクトルは図 4-1 および 4-2 と同じである。式(4.6)の定数 $C=0.5$ の場合。

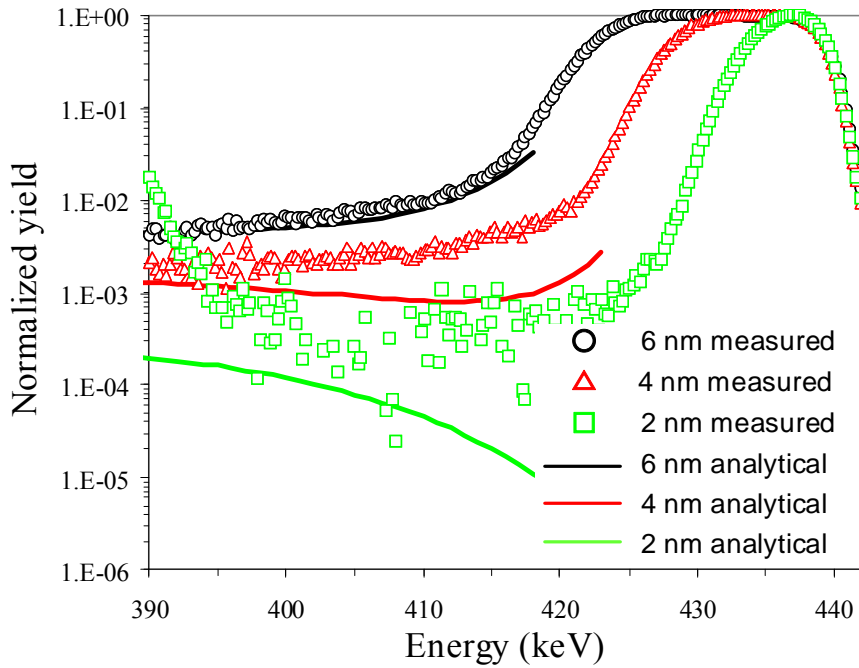


図 4-9 測定された高分解能 RBS スペクトルと、式(4.16)を用いて計算した低エネルギーテールとの比較。測定スペクトルは図 4-1 および 4-2 と同じである。式(4.6)の定数 $C=1.0$ の場合。

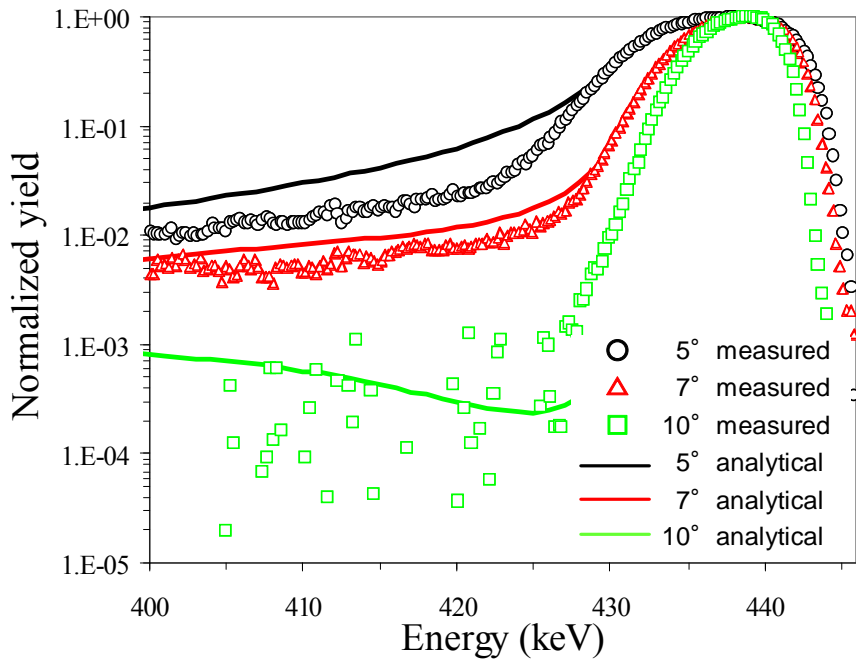


図 4-10 測定された高分解能 RBS スペクトルと、式(4.16)を用いて計算した低エネルギーテールとの比較。測定スペクトルは図 4-1 および 4-2 と同じである。式(4.6)の定数 $C=1.0$ の場合。

4.6 結言

Si 基板上の HfO_2 膜に 450 keV の He イオンを入射した場合について、高分解能ラザフォード後方散乱分析法における多重散乱の影響を調べた。観測された Hf のスペクトルにおいて低エネルギー端にテールが認められた。そのテールは HfO_2 の膜厚を厚くした場合や出射角(表面から測った角度)を小さくした場合に増大した。2 nm の厚さの HfO_2 膜でも出射角 7° において明瞭なテールが観測された。観測されたこのテールが多重散乱を含むモンテカルロシミュレーションによって再現されたことはこのテールの起源は多重散乱であることを示している。このテールを短時間で見積もることができる実用的な解析モデルを導出した。得られた解析式を用いて、観測されたテールをおおよそ再現することができた。多重散乱分布関数の半値幅を計算するときの定数 C として適切な値を選ぶことにより、導出した解析式を用いて低エネルギーテールを瞬時に計算できることから、拡散や膜厚の一様性を評価するときどのような条件で測定すれば多重散乱を考慮する必要がないのかをチェックするのに使える。

第 4 章の参考文献

- [1] P. Bauer, E. Steinbauer, J. P. Biersack, Nucl. Instrum. Meth. B 64 (1992) 711.
- [2] J. Robertson, Rep. Prog. Phys. 69 (2006) 327.
- [3] S. Miyazaki, Appl. Surf. Sci. 190 (2002) 66.
- [4] J. Bennett, C. Gondran, C. Sparks, P. Y. Hung, A. Hou, Appl. Surf. Sci. 203-204 (2003) 409
- [5] K. Nakajima, S. Joumori, M. Suzuki, K. Kimura, T. Osipowicz, K. L. Tok, J. Z. Zheng, A. See, B. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 296.
- [6] K. Kimura, K. Nakajima, T. Conard, W. Vandervorst, A. Bergmaier, and G. Dollinger, Anal. Sci. 26 (2010) 223.
- [7] A. Weber, H. Mommsen, W. Sarter, and A. Weller, Nucl. Instrum. Methods 198 (1982) 527.
- [8] A. Weber, H. Dahlmann, H. Mommsen, and W. Sarter, Nucl. Instrum. Methods 200 (1982) 567.
- [9] A. Weber and H. Mommsen, Nucl. Instrum. Methods 204 (1983) 559.
- [10] A. Weber, Q. Fazly, and H. Mommsen, Nucl. Instrum. Meth. B 4 (1984) 79.
- [11] R. D. Geil, M. Mendenhall, R. A. Weller, B. R. Rogers, Nucl. Instrum. Meth. B 256 (2007) 631.
- [12] S. Agostinelli, et al., Nucl. Instrum. Meth. A 506 (2003) 250.
- [13] F. Schiettekatte, Nucl. Instrum. Meth. B 266 (2008) 1880.
- [14] Y. Kido, T. Koshikawa, J. Appl. Phys. 67 (1990) 187.
- [15] M. H. Mendenhall, R. A. Weller, Nucl. Instrum. Meth. B 58 (1991) 11.
- [16] J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1977).
- [17] Q. Yang, D. J. O'Connor, Z. Wang, Nucl. Instrum. Meth. B 61 (1991) 149.
- [18] P. Sigmund, K. B. Winterbon, Nucl. Instrum. Methods 119 (1974) 541.
- [19] G. Dollinger, C. M. Frey, A. Bergmaier, T. Faestermann, Nucl. Instrum. Meth. B 136 (1998) 603.

第 5 章 高分解能 ERDA による Si 中ホウ素の深さ方向分析

5.1 緒言

第 3 章では高分解能 RBS の定量の際に問題となる He イオンの荷電状態分布について調べ、Armstrong らの経験式で補正可能な範囲を実験的に確認した。第 4 章では高分解能 RBS で HfO₂ と Si 基板の界面を評価する場合に、分析条件によっては従来の 1 回散乱シミュレーションでは解析できず、多重散乱の影響を考慮することが必要であることをみてきた。この章では、ホウ素をこれまでよりも高感度かつ高い深さ分解能で分析する方法として、高分解能 RBS の装置を用いた He プローブ ERDA や Ar プローブ ERDA による分析結果を述べるとともに、これらの分析においても荷電状態分布や多重散乱の影響を受けることがわかったので、これらを定量的に評価し、より精度の高い分析結果が得られる分析条件について検討した結果についても述べる。

半導体デバイスサイズの微細化の進展に伴い、表面と界面をサブナノメートルの深さ分解能で評価できる分析手法が必要となってきた[1]。二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectrometry (SIMS)) は、とりわけマイクロエレクトロニクスデバイスに対して、B、P、As などのドーパント原子の深さ方向分析に、殆ど排他的に用いられてきた。しかしながら SIMS は、スパッタリング収率と注入された 1 次イオンの表面濃度の定常状態になるまでの変化やスパッタリング収率と二次イオン化率が 1 つのマトリックスからもう 1 つのマトリックスに移ることによる変化のために、表面近傍や界面領域において深さや濃度に誤差が生じる[2]。これらの表面トランジェント効果とマトリックス効果のゆえに、マイクロエレクトロニクスデバイスの研究開発のために SIMS に代わる分析手法が強く望まれている。

高分解能 RBS は従来の RBS よりも分解能が高い強力な表面分析技術である [3-11]。我々は Si 表面障壁型検出器の代りに 90°磁場型分析器を備えた小型の高分解能 RBS システムを開発した[12]。この装置を用いれば、試料に対して何の前処理を施すことも無く、非破壊かつサブナノメートルの深さ方向分解能で、定量的な深さ方向分析を短時間 (典型的には 10 - 20 分)で行うことができる。しかしながら軽元素に対する高分解能 RBS の典型的な感度は、例えばホウ素では 1 at.%程度であることから、マイクロエレクトロニクス産業のようなくつもの応用においては十分良い感度とは言えない[13]。

反跳散乱分析法 (Elastic recoil detection analysis (ERDA)) は軽元素の分析には RBS よりも適している。Dollinger らは、彼らの高分解能 ERDA 装置を用いることによって Si 中のホウ素をサブナノメートルの深さ分解能と 0.01 at.% 程度の高い感度で深さ方向分析することを可能にしている[1,14]。彼らはサブナノメートルの高い深さ分解能を得るた

めに高エネルギー重イオン(例えば 40 MeV の Au イオン等)をプローブとして反跳イオンのエネルギースペクトルを、元々は核物理学の研究のために開発された、大型でエネルギー分解能が高い磁場型分析器によって測定している。彼らの高分解能 ERDA の性能は優れているが、それには高エネルギー加速器や大きな磁場型分析器を含む大きな施設を必要とする。もし、もっと小さな装置を使って彼らのシステムと比肩しうる深さ方向分解能と検出感度で軽元素を分析することができれば非常に有用であろう。我々のコンパクトな高分解能 RBS システムは、高分解能 ERDA による水素の分析に利用できることを、すでに実証している。そのときの深さ分解能は 0.28 nm であり検出感度は 0.1 at.% であった[15,16]。しかしながら、同じ方法でホウ素のように水素より重い他の軽元素を分析するためには解決すべき幾つかの問題がある。我々は水素分析において散乱プローブイオンを除去するために静電偏向電極を用いた。ところが静電偏向電極ではプローブに、測定したい元素と比べて十分重いイオンを用いなければ反跳ホウ素イオンを散乱プローブイオンと分離することができない。もう 1 つの問題は反跳イオンの荷電状態分布である。磁場型分析器では全ての荷電状態の反跳イオンを同時に測定することはできないので、定量分析のためには反跳イオンの荷電状態分布の情報が必要である。しかしながら我々が用いようとしているエネルギー領域においてはホウ素イオンの荷電状態分布の測定は殆ど見当たらない。

ここで、我々は高分解能 ERDA を用いて Si 中ホウ素の深さ方向分析をするときに散乱したプローブイオンを除去するため、2 つの異なる方法を採用する。1 つは He イオンをプローブとして用いる方法である。磁場型分析器の磁場を、反跳ホウ素イオンを検出するように調節すれば散乱 He イオンは磁場型分析器自体で除去できる。もう 1 つの方法は Ar イオンをプローブとして用いて検出器の前面にマイラー膜を設置する方法である。通常の ERDA のように散乱プローブイオンを除去し、透過した反跳ホウ素イオンを分析することができる。これら 2 種類の高分解能 ERDA に高分解能 RBS を加えた 3 通りの方法を用いて、Si 中に極浅ドーパされたホウ素の深さ方向分析を行い、深さ分解能や検出感度等を比較検討し、最適な分析方法を探す。さらに、反跳ホウ素イオンの荷電状態分布を測定し、Zaidins の半経験式[18]と比較する。

5.2 高分解能 ERDA によるホウ素の分析方法の検討

ERDA によって軽元素を分析する場合、目的元素の反跳イオンは散乱プローブイオンと他の反跳イオンの両方のイオンと識別しなければならない。Dollinger らの高分解能 ERDA システムでは、阻止能を測定するためのイオンチャンバーとイオンチャンバー透過後のエネルギーを測定するための Si 表面障壁型検出器からなるハイブリッド型位置検出器を備えた磁場型分析装置が用いられている。この分析装置は非常に高いエネルギー分解能を持つとともに、反跳イオンの荷電状態と質量を決定することができる。しかしながらこのようなハイブリッドタイプの検出器は MeV 以下のエネルギーの反跳イオンの分析には用いることができないため、我々の中エネルギーERDA ではこのような手段を用いることはできない。

そこで、我々は散乱プローブイオンを除去するための新しい方法を提案する。我々の中イオンエネルギーERDA を用いて Si 中にドーパされたホウ素を分析する場合を考えよう。標準的な ERDA では、通常、分析しようとする元素よりも重いプローブイオンが用いられる。我々の新しいアプローチでは、重いイオンの代わりに軽いプローブイオンを選ぶ。軽いプローブイオンを用いることの利点は、散乱されたプローブイオンが着目する反跳イオンのエネルギースペクトルを妨害しないことである。例えば、もし 400 keV の He イオンをプローブに用い典型的な反跳角 25° を選んだとすると、表面領域から反跳された $^{11}\text{B}^+$ イオンのエネルギーは約 257 keV となる。もし、これらの反跳イオンを検出するために分析器の磁場を反跳イオンに合わせると、同時に検出される $^4\text{He}^+$ イオンのエネルギーは 707 keV (= 257 keV \times 11/4) となる。しかしながら入射エネルギー (400 keV) より高いエネルギーをもつ He イオンは存在しない。その結果、反跳 $^{11}\text{B}^+$ イオンは散乱プローブイオンに妨害されることなく測定することができる。

この章で述べる 2 番目のアプローチは、散乱プローブイオンを除去するために薄い膜を用いる方法である。従来型の ERDA では、MeV オーダーの He イオンをプローブとし、Si 表面障壁型検出器の前面に数 μm のマイラー膜を設置し、散乱 He イオンを除去し、透過した H イオンを分析する。しかしながらマイラー膜は検出器のエネルギー分解能を低下させてしまう。我々の中エネルギーERDA においてもこの方法は有効である。しかしながら、磁場型分析器の前にマイラー膜を設置するとエネルギー分解能が非常に悪化する。このようなエネルギー分解能の悪化を避けるためには、マイラー膜を磁場型分析器の焦点面に設置された位置検出器の前に設置すればよい。プローブに 320 keV の Ar^+ イオンビームを用い、反跳された B^+ イオンを分析する場合の、適切なマイラー膜の厚さを見積る。表面領域に存在するホウ素原子が、320 keV の Ar^+ イオンビームによって反跳角 30° 方向に反跳されたときの B^+ イオンのエネルギーは約 163 keV である。分析器の磁場を $^{11}\text{B}^+$ の検出に合わせると、 B^+ イオンのスペクトルに干渉する Ar^+ イオンのエネル

ギーは約 45 (= $163 \times 11/40$) keV となる。SRIM コードを用いてイオンのマイラー膜中における飛程を計算すると、163 keV の $^{11}\text{B}^+$ は $0.64 \mu\text{m}$ 、45 keV の Ar^+ は $0.07 \mu\text{m}$ となる。したがって、磁場型分析器の焦点面に設置された位置検出器の前に、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の厚さのマイラー膜を設置することにより、散乱された Ar プロブイオンを除去し、エネルギー分解能を損なわずに、反跳ホウ素イオンを分析することができる。

5.3 実験

京都大学のコンパクトな高分解能 RBS 装置[12]を用いて、Si 中に注入されたホウ素の深さ方向分布を、400 keV の He^+ イオンビームをプローブとして、高分解能 RBS と高分解能 ERDA 測定により調べた。高分解能 ERDA 測定では、 25° 方向に反跳された B^+ イオンを 90° 磁場型分析器により測定した。同じ装置を用いて高分解能 RBS によってもホウ素の深さ分布を測定した。同じ磁場型分析器により 50° 方向に散乱された He^+ イオンを測定した。

Ar^+ イオンビームをプローブに用いた高分解能 ERDA の測定は HRBS500 システム(神戸製鋼所製) [17]を用いて行った。 320 keV の Ar^+ イオンビームを試料に照射し、 30° 方向に散乱された B^+ を 90° 磁場型分析器により測定した。散乱された Ar^+ イオンを除去するために厚さ $0.7 \mu\text{m}$ のマイラー膜を検出器の焦点面の前に設置した。前節で議論したように、今回の実験条件では $0.64 \mu\text{m}$ より薄いマイラー膜を用いるべきであるが、扱いやすさの観点から $0.7 \mu\text{m}$ のマイラー膜を選んだ。

プラズマドーピングとイオン注入の2種類の 방법으로 Si 中にホウ素をドーブした試料を作製した。プラズマドーブ試料は、Si(001)ウエハに 12 keV の Ge^+ イオンを $5 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の量注入した後、 BF_3 プラズマに 75 秒間曝すことにより作製した。ドーブされたホウ素の量は $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ で、 ^{10}B と ^{11}B の両方の同位体が自然同位体存在比に比例した割合でドーブされている。もう一方の試料は、ホウ素イオンを 1 keV のエネルギー、 $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量でイオン注入することによって作製された。 $^{10}\text{B}^+$ と $^{11}\text{B}^+$ イオンは注入時に分離していないので、この試料においても ^{10}B と ^{11}B は自然同位体存在比に比例する割合で存在する。

5.4 結果と考察

5.4.1 高分解能 RBS によるホウ素の分析

プラズマドーピングによって作製された試料を高分解能 RBS で測定した。測定したスペクトルの例を図 5-1 に示す。バックグラウンドとなる Si のシグナルを抑えるために [111]チャネリング条件で測定した。図中の矢印は成分元素により弾性散乱された He イオンのエネルギーを示している。 ^{10}B と ^{11}B のピークがそれぞれ 298 keV 付近と 305 keV 付近に現れている。しかしながら観測された ^{10}B と ^{11}B のシグナルは用いたチャネリング条件においてさえも、Si のバックグラウンド強度と比べて弱い。このため、統計精度を上げるために約 11 時間にわたって測定を行った。チャネリング条件における測定では置換サイトのホウ素は測定されないという欠点はあるものの、チャネリング効果と長時間の測定のおかげで、 ^{10}B と ^{11}B のシグナルは明瞭に観測されている。しかしながら、Si のバックグラウンドがチャネリングスペクトルの特徴的な形状である振動構造を示していることに注意しなければならない。この振動構造のために、バックグラウンドの分離に大きな不確定要素が付随することになる。ここでは図 5-1 に示したようにバックグラウンドが直線で近似できると仮定して測定スペクトルから差し引いた。

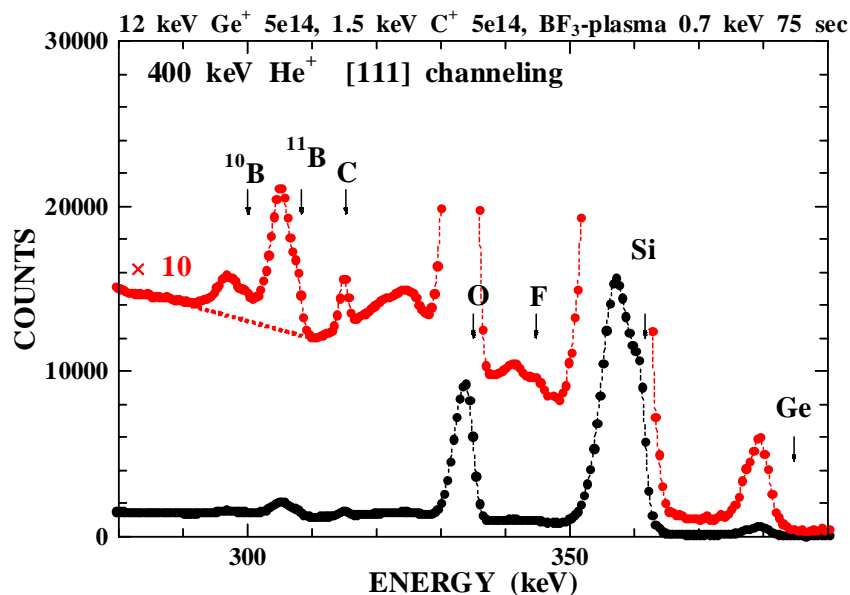


図 5-1 プラズマドーピング法により作製したホウ素ドーピング Si(001)中のホウ素を高分解能 RBS により測定したスペクトル例。400 keV の He^+ イオンを照射し、散乱角 50° で測定した。Si によるバックグラウンドを低減するために [111]チャネリングの条件で測定した。矢印は成分元素の弾性散乱エネルギーの位置を示す。ホウ素を S/N 良く分析するために 11 時間程度かけて測定した。

バックグラウンドを差し引いたホウ素のスペクトルから求めた ^{11}B の深さ方向濃度分布を Si の分布 (実線) とともに黒丸で図 5-2 に示す。ホウ素の分布は約 1.8 nm の深さにピークをもち、これは SiO_2/Si 界面の位置にほぼ一致する。表面における深さ分解能は表面における分布の立ち上がり形状から見積もることができる。得られた深さ分解能は約 0.7 nm である。これは主として分析器のエネルギー分解能によって決まっている。しかしながら、この良好な深さ分解能も主としてエネルギーロス・ストラグリングと多重散乱によって、深い位置では劣化する。例えば、5 nm の深さにおける深さ分解能を、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO[19]を用いて見積もると、2.3 nm となった。この CORTEO はエネルギーロス・ストラグリングと多重散乱の両方の影響を取り入れて散乱イオンのエネルギースペクトルを計算することができる。

Si のバックグラウンドの見積りに大きな不確実性があるため、ホウ素の濃度の誤差は主としてその Si のバックグラウンドの見積りの不確実性から生じ、それが検出感度の決定要因となる。今回の場合、ホウ素の感度を見積もると約 1 at.% となった。もしチャネリングを用いなければ、Si のバックグラウンドがチャネリングの場合よりも 1 桁以上高くなり、感度はチャネリング測定よりも数倍悪くなることに注意する必要がある。

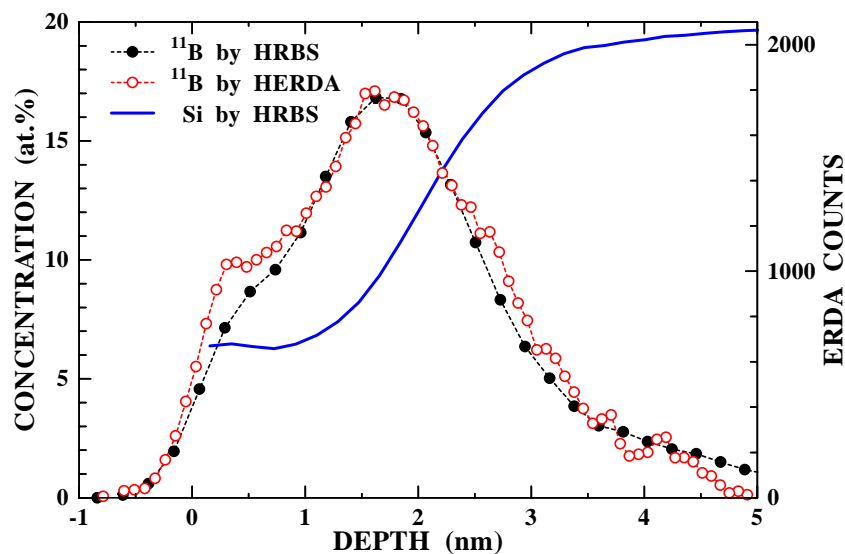


図 5-2 プラズマドーブした Si 中ホウ素を高分解能 RBS により測定した ^{11}B (黒丸) と Si (青線) の深さ分布を示す。比較のために、次節で述べる He プローブ ERDA による ^{11}B の深さ方向分布を赤丸で示す。

5.4.2 He プローブ ERDA によるホウ素の分析

ホウ素をプラズマドーブした Si に、400 keV の He^+ イオンビームを表面から 15° で照射し、表面から 10° の方向に放出された（反跳角 25° ） B^+ イオンを磁場型分析器で測定した。約 5 時間かけて測定したスペクトルの例を図 5-3 に示す。ここに示すエネルギースケールは、反跳イオンが $^{11}\text{B}^+$ であると仮定して決めた。約 250 keV に大きなピークが、268 keV には小さなピークが認められる。矢印は表面から反跳された $^{10}\text{B}^+$ 、 $^{11}\text{B}^+$ 、および $^{12}\text{C}^+$ イオンが現れると期待されるエネルギー位置を示している。約 268 keV に観測された小さなピークの位置は表面から反跳された $^{12}\text{C}^+$ イオンのエネルギーに一致し、この小さなピークの起源は有機分子を含む表面汚染層であると考えられる。約 250 keV 近傍のブロードなピークは反跳された ^{10}B と ^{11}B イオンに相当するピークである。

実験のところですでに議論したように、測定したスペクトル中には散乱された He プローブイオンは含まれていないはずである。しかしながら図 5-3 に破線で示したように、かなり大きなバックグラウンドが存在する。観測されたバックグラウンドの起源として

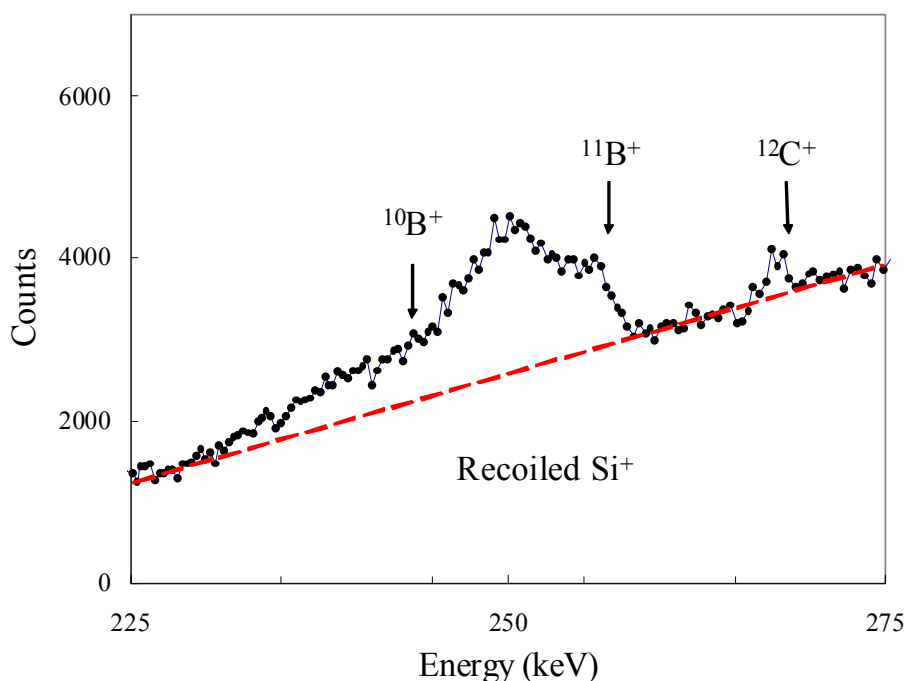


図 5-3 Si(001)にドーブされたホウ素を He プローブ ERDA により測定したスペクトル例。400 keV の He^+ イオンを照射し 25° 方向に反跳散乱された B^+ イオンを表面から 10° の出射角で測定した。ホウ素のスペクトルの他に、試料表面を汚染した炭化水素の C によるものと考えられる小さなピークが 273 keV 付近に認められ、主として反跳 Si によると推測される大きなバックグラウンドが認められる。

可能性があるのは、試料から反跳された Si^+ イオンである。250 keV の $^{11}\text{B}^+$ イオンと重なる $^{28}\text{Si}^+$ イオンのエネルギーは 98 keV ($= 11/28 \times 250 \text{ keV}$) であり、これは表面から反跳された $^{28}\text{Si}^+$ イオンのエネルギーよりも低い。このことは、試料内部から散乱された Si^+ イオンが観測されたバックグラウンドの起源になっていることを示唆している。ここでの測定は He プローブ ERDA ではバックグラウンドを完全には除去できていないことを示しているが、観測されたバックグラウンドは図 5-3 に破線で示したように直線で良く近似することができる。このことは高分解能 RBS 測定よりも信頼性の高いバックグラウンド除去ができることを示すものである (図 5-1 の高分解能 RBS スペクトルのバックグラウンドには振動構造が認められる)。今回の条件では感度は約 1 at.% と見積もられる。これは前節で述べた高分解能 RBS と同等であるが、測定時間は高分解能 RBS の約半分である。さらに、前節の高分解能 RBS 測定とは異なり、ここで示した高分解能 ERDA 測定はチャネリング条件では測定していないということに注目すべきである。即ち、この ERDA 測定では置換サイトに存在する原子も含めすべてのホウ素原子を分析することができる。

測定スペクトルからバックグラウンドを差し引いた B^+ のスペクトルを図 5-4 に示す。ここで ^{11}B のスペクトルを以下の方法で ^{10}B のスペクトルから分離した (計算手順の詳細は付録に示す)。表面から反跳された ^{10}B の信号は 244 keV に生じるので、それ以上のエネルギー領域のスペクトルは ^{11}B の信号のみからなる。したがって、表面領域に相当

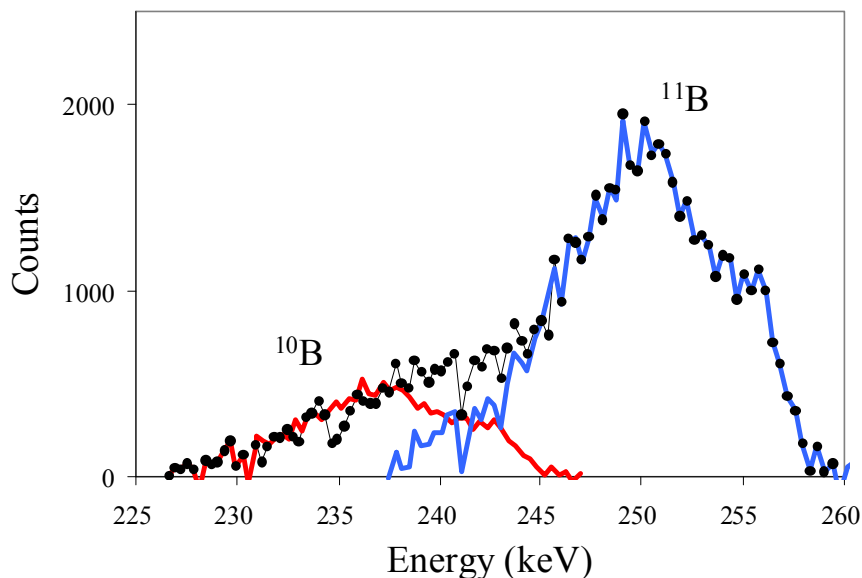


図 5-4 図 5-3 に示した ERDA スペクトルからバックグラウンドを直線近似により差し引いた B^+ のスペクトル。同位体 ^{11}B と ^{10}B が自然同位体存在比で存在していると仮定して ^{11}B と ^{10}B の寄与を分離した。分離した ^{11}B と ^{10}B のスペクトルをそれぞれ青い実線 (—) と赤い実線 (—) で示す。なお、計算手順の詳細は付録に示した。

する ^{11}B の深さ分布は、このエネルギー領域のスペクトルから導出できる。 ^{10}B と ^{11}B 原子が同位体存在比に比例する割合で存在すると仮定することにより、同じ表面領域における ^{10}B のスペクトルは得られた ^{11}B のプロファイルから計算することができる。見積もられた ^{10}B の寄与を測定スペクトルから差し引くことにより、次の準表面領域（表面から約 2 nm の深さ領域）における ^{11}B のスペクトルが得られる。この操作を繰り返すことによって、 ^{10}B のスペクトルから ^{11}B のスペクトルを分離することができる。その結果を図 5-4 に実線で示す。得られた ^{11}B のスペクトルから ^{11}B の深さ分布を導出した結果を図 5-2 に中抜きの赤丸で示す。高分解能 RBS によって得られた深さ分布（黒丸）と非常に良く一致していることがわかる。しかしながら、ERDA プロファイルの立ち上がりは高分解能 RBS のプロファイルよりもシャープであり、ERDA プロファイルにおいて約 0.3 nm の深さにショルダーが明瞭に認められ、ERDA の深さ分解能は高分解能 RBS の深さ分解能よりも優れていることを示している。実際に表面における分布の立ち上がりの形状から深さ分解能を見積ると 0.5 nm となり、高分解能 RBS の深さ分解能 (0.7 nm) よりも優れていることがわかった。この 0.5 nm の深さ分解能は、高エネルギー重イオンを照射し大型の磁場型分析器で計測する高分解能 ERDA 測定[14]の深さ分解能に比肩するものである。

5.4.3 Ar プローブ ERDA によるホウ素の分析

Si 中にホウ素を 1 keV で注入した(フルエンスは $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)試料を 320 keV の Ar^+ イオンで照射し、 30° 方向に反跳され 15° の方向に出射したイオンを 90° 磁場型分析器で測定した。散乱された Ar^+ イオンを除去するために厚さ $0.7 \mu\text{m}$ のマイラー膜を検出器の前に設置した。測定された反跳イオンのスペクトル例を図 5-5 に示す。138 keV 付近と 158 keV 付近にそれぞれ ^{10}B と ^{11}B に相当するブロードなピークが認められる。殆どバックグラウンドが認められないことは、散乱された Ar イオンは反跳された Si イオンとともにマイラー膜によって効果的に除去されたことを示すものである。

ほぼ完全にバックグラウンドが低減されていることに加え、Ar プローブ ERDA は他にも利点がある。それは He プローブ ERDA よりも大きな反跳散乱断面積を有することである。これにより高い感度が期待される。図 5-5 に示したスペクトルはわずか 21 秒の測定時間であるが、感度は 0.7 at.% と見積もられた。測定時間を 10 分まで長くすれば 0.1 at.% まで感度を改善することができる。

Ar プローブ ERDA にも、もちろん幾つかの欠点がある。主たる欠点は深さ方向分解能が悪いことである。観測された B^+ のピークは高エネルギー側に大きく尾を引いており、これは、主として Ar イオンの多重散乱の影響に帰せられるものである。この多重散乱による深さ方向分解能の劣化を次節で定量的に評価した結果を述べる。

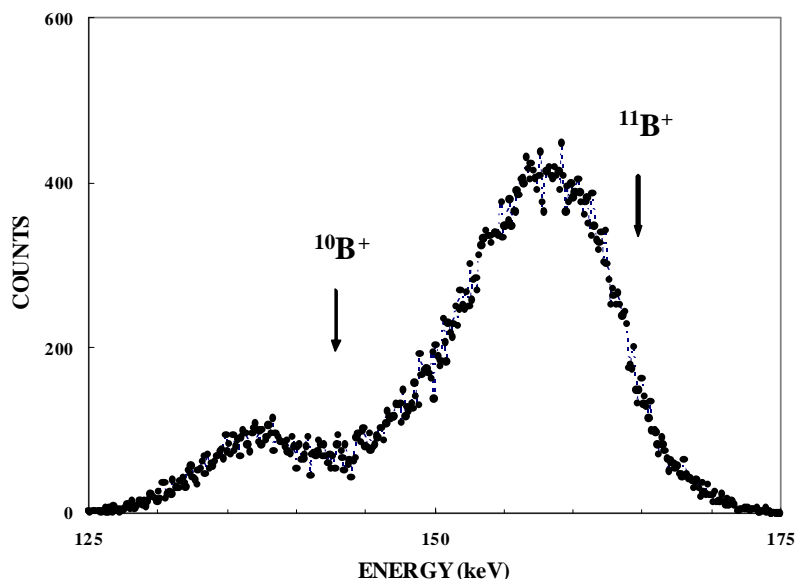


図 5-5 Si(001)にイオン注入されたホウ素の Ar プローブ ERDA によるスペクトル例。320 keV の Ar イオンを照射し、 30° に反跳散乱された B^+ イオンを出射角 15° で測定した。散乱された Ar^+ イオンを除去するために、厚さ $0.7 \mu\text{m}$ のマイラー膜を 90° マグネットの焦点面にある検出器の前にセットした。

5.4.4 高分解能 ERDA の深さ分解能の評価

Si 中ホウ素の深さ方向分析において、Ar プローブ ERDA は、He プローブ ERDA よりも深さ分解能が悪いことがわかった。Ar プローブ ERDA の深さ分解能は、主として Ar イオンの多重散乱によって劣化したものである。この節では、多重散乱を考慮した ERDA のスペクトルシミュレーションが可能な、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて深さ分解能を評価した結果を述べる。

Si 中の深さ Z に厚さ 0.1 nm の平坦なホウ素 (^{11}B) の層が存在するモデル試料に対して、CORTEO を用いてホウ素 (^{11}B) のスペクトルを計算し、そのスペクトルの半値幅を深さに換算して深さ分解能を求めた。計算に用いる測定条件は、実際に用いた測定条件に合わせ、He プローブ ERDA は 400 keV のプローブ、散乱角 25° 、入射角 15° 、出射角 10° とし、Ar プローブ ERDA は 320 keV のプローブ、散乱角 30° 、入射角 15° とした。図 5-6 に、深さ Z が 0、1 nm、2 nm、および 5 nm のときの He プローブ ERDA のシミュレーションスペクトルを示す。同一のモデル試料を用いて計算した、Ar プローブ ERDA のシミュレーションスペクトルを図 5-7 に示す。これらのシミュレーションスペクトルから求めた深さ分解能を深さ Z に対してプロットしたものを図 5-8 に示す。表面における深さ分解能は He プローブ ERDA が 0.4 nm、Ar プローブ ERDA が 0.5 nm と見積もることができた。He プローブ ERDA について計算した深さ分解能は観測結果(0.5 nm)とよく一致する。このことは、CORTEO のシミュレーションがスペクトルを正しく計算していることを示している。このように表面における深さ分解能に殆ど差はないが、深くなるにしたがって Ar プローブ ERDA の方が深さ分解能は悪くなる。5 nm の深さでは Ar プローブ ERDA の深さ分解能は He プローブ ERDA よりも 2 倍以上悪くなることがわかった。

最表面での深さ分解能が He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA とで大きく違わないのは、深さ分解能がほぼ分析系のエネルギー分解能で決まるためである。分析深さが増すにしたがって、多重散乱の影響が顕著になる。He プローブ ERDA では、出射過程における反跳 B^+ イオンの多重散乱が深さ分解能劣化の主たる要因になり、Ar プローブ ERDA では入射過程における Ar イオンの多重散乱が深さ分解能劣化の主たる要因になっていると考えられる。Ar イオンの多重散乱による深さ分解能の劣化が顕著であることから、Ar プローブ ERDA は Si 中ホウ素の深さ方向分析には適さないことがわかった。

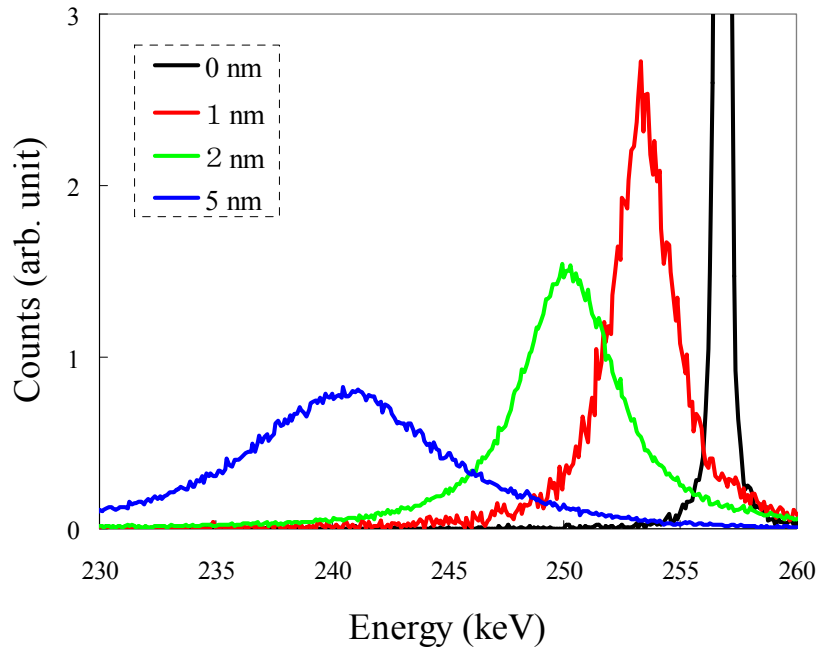


図 5-6 Si 中の深さ Z が 0、1 nm、2 nm および 5 nm の位置に厚さ 0.1 nm のホウ素層が存在するモデルについて、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO により計算した $^{11}\text{B}^+$ の He プローブ ERDA スペクトル。400 keV の He⁺ プローブ、反跳角 25°、出射角 10°。

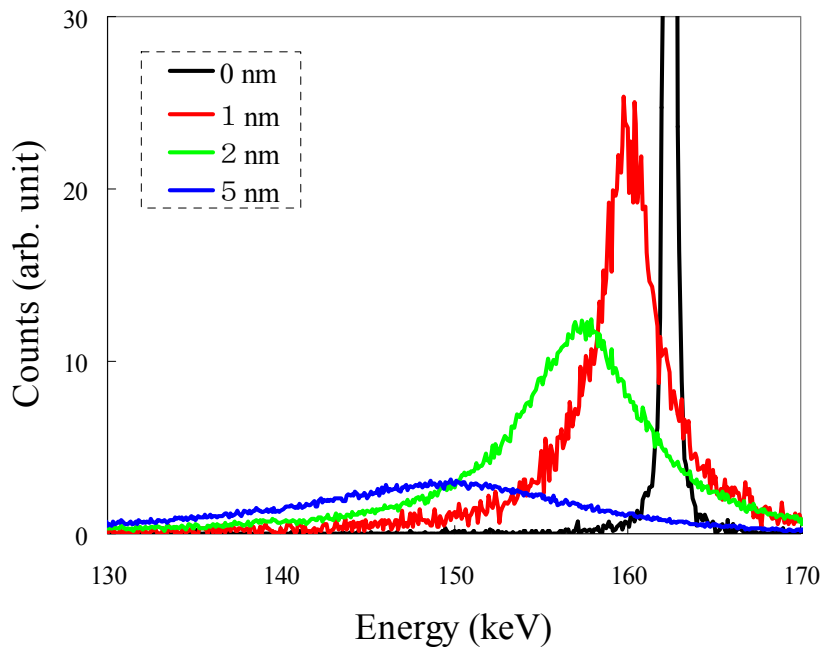


図 5-7 Si 中の深さ Z が 0、1 nm、2 nm および 5 nm の位置に厚さ 0.1 nm のホウ素層が存在するモデルについて、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO により計算した $^{11}\text{B}^+$ の Ar プローブ ERDA スペクトル。320 keV の Ar プローブ、反跳角 30°、出射角 15°。

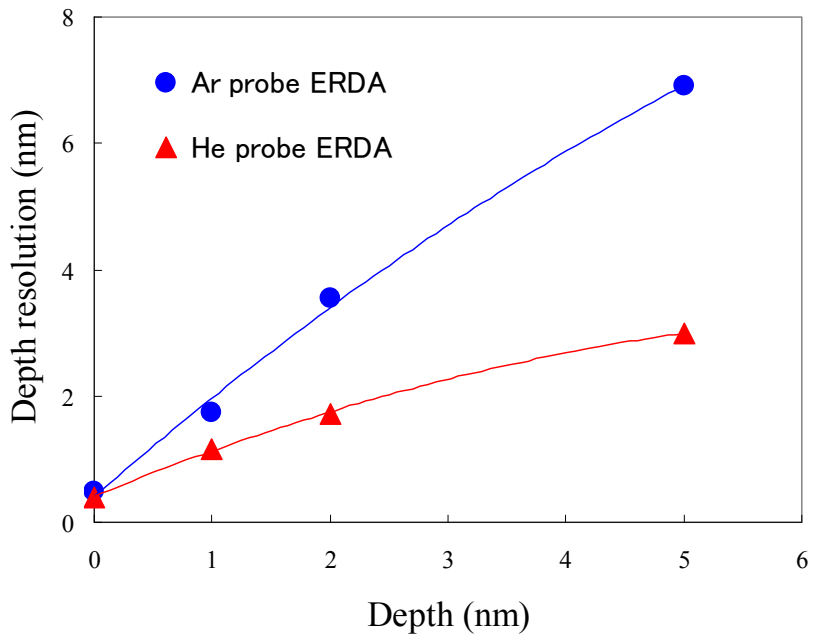


図 5-8 モンテカルロシミュレーションスペクトルから求めた He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA の深さ分解能。He プローブ ERDA の計算条件は、400 keV の He^+ 照射、反跳角 25° 、出射角 10° 。Ar プローブ ERDA の計算条件は、320 keV の Ar^+ 照射、反跳角 30° 、出射角 15° 。

5.4.5 高分解能 ERDA の入射角/出射角と深さ分解能

前節では、この章の実験で用いた分析条件での深さ分解能を、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて評価した結果を述べた。He プローブ ERDA の照射エネルギーは 400 keV、散乱角は 25°、入射角は 15°、出射角は 10°であり、Ar プローブ ERDA の照射エネルギーは 320 keV、散乱角は 30°、入射角と出射角はいずれも 15°であった。

ここでは、He プローブ ERDA も Ar プローブ ERDA も、入射エネルギーと散乱角は上記実験条件と同じで、入射角/出射角の組み合わせのみを 5°きざみで変えたときの深さ分解能を調べることにした。深さ分解能は、前節と同じように Si 中の深さ Z に厚さ 0.1 nm の平坦なホウ素 (^{11}B) の層が存在するモデル試料について CORTEO を用いてホウ素 (^{11}B) のスペクトルを計算し、そのスペクトルの半値幅を深さに換算して求めた。深さ Z は 5 nm に固定した。深さ分解能を調べた入射角と出射角の組合せなどの分析条件を表 5-1 にまとめて示す。

入射角と出射角の組み合わせを変えて計算した He プローブ ERDA のシミュレーションスペクトルを図 5-9 に、Ar プローブ ERDA のシミュレーションスペクトルを図 5-10 に示す。表面で反跳された ^{11}B イオンのエネルギー位置を矢印で示した。いずれのプローブを用いた場合も、入射角と出射角の組み合わせによって ERDA スペクトルの半値幅やピーク位置が変化していることがわかる。

これらの ERDA シミュレーションスペクトルから求めた深さ分解能を表 5-1 に示す。He プローブ ERDA において最良の深さ分解能を示したのは、入射角が 20°、出射角が 5°の組合せの場合で、深さ分解能は 1.7 nm であった。次に良い深さ分解能を示したのは、入射角が 5°、出射角が 20°の組合せの場合で、深さ分解能は 2.1 nm であった。このように、出射角もしくは入射角を 5°にした場合の深さ分解能が高いのは、入射イオンや出射イオンの Si 中における経路が長くなってエネルギー損失量が増加したことが深さ分解能の向上に寄与したものである。さらに、入射角が 5°の場合よりも出射角が 5°の場合の深さ分解能の方が高くなっているのは、入射経路における He イオンよりも出射経路における B^+ イオンの方が Si 中における阻止能が大きいことによるものである。

Ar プローブ ERDA において最良の深さ分解能を示したのは、He プローブ ERDA の場合と同様に、出射角が 5°の場合で、このときの深さ分解能は 3.7 nm である。次に良い深さ分解能を示したのは入射角が 5°の場合で、このときの深さ分解能は 4.6 nm である。 B^+ イオンよりも Ar^+ イオンの方が Si 中の阻止能が大きいにもかかわらず、出射角が 5°の場合よりも入射角が 5°の場合の深さ分解能の方が悪いのは、Ar イオンの多重散乱による深さ分解能の劣化が深さ分解能の支配要因になったためであると考えられる。

表 5-1 シミュレーションした測定条件と深さ 5 nm における深さ分解能

| 入射イオン種 | 入射エネルギー (keV) | 散乱角 | 入射角 (対表面) | 出射角 (対表面) | 深さ分解能 (nm) |
|--------|------------------|-----|--------------|--------------|---------------|
| He | 400 | 25° | 20° | 5° | 1.7 |
| | | | 15° | 10° | 3.0 |
| | | | 10° | 15° | 2.9 |
| | | | 5° | 20° | 2.1 |
| Ar | 320 | 30° | 25° | 5° | 3.7 |
| | | | 20° | 10° | 6.5 |
| | | | 15° | 15° | 6.9 |
| | | | 10° | 20° | 6.1 |
| | | | 5° | 25° | 4.6 |

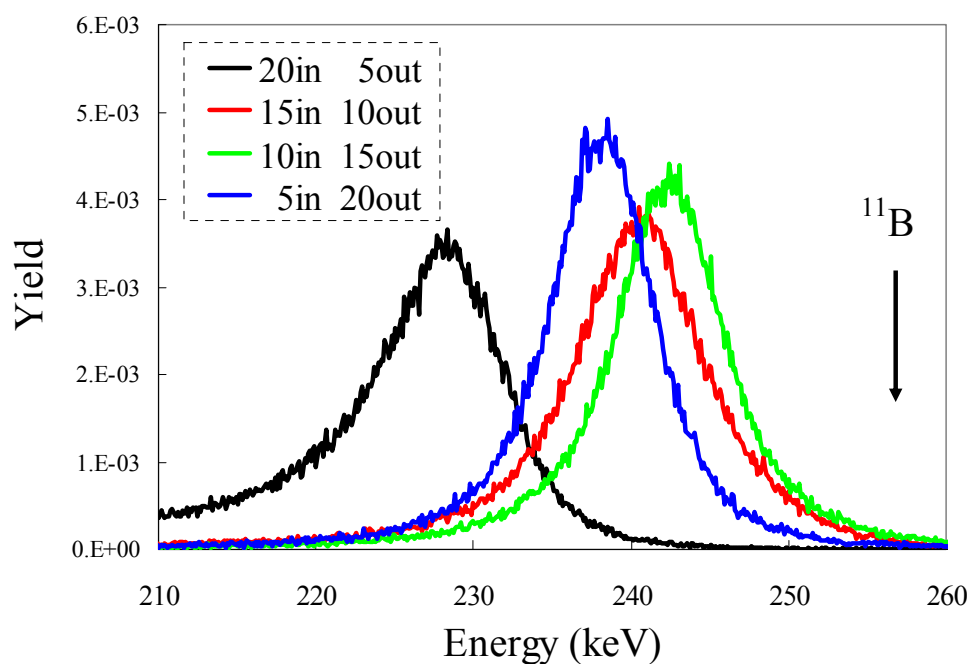


図 5-9 Si 中の深さ 5 nm の位置に厚さ 0.1 nm の平坦なホウ素層が存在するモデルについて、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO により計算した $^{11}\text{B}^+$ の He プロブ ERDA スペクトル。入射イオンは 400 keV の He^+ 、反跳角は 25°。入射角と出射角の組合せは図中に示すように 5°きざみで変えた。図 5-10 に示す Ar プロブ ERDA よりもピークが対称形に近い。

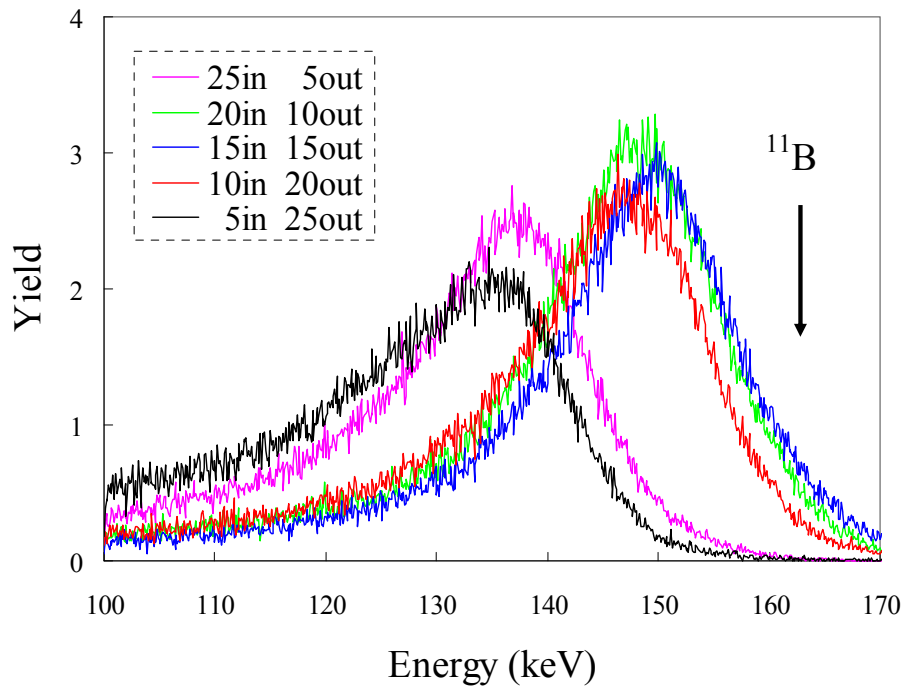


図 5-10 Si 中の深さ 5 nm の位置に厚さ 0.1 nm の平坦なホウ素層が存在するモデルについて、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO により計算した $^{11}\text{B}^+$ の Ar プローブ ERDA スペクトル。入射イオンは 320 keV の Ar、反跳角は 30° 。入射角と出射角の組合せは図中に示すように 5° きざみで変えた。いずれの条件においても低エネルギー側にテールが伸びており、ピークの形が非対称となっている。入射角もしくは散乱角が 5° 以外の条件では、表面から反跳されるよりも高いエネルギーで B^+ イオンが検出されている。

5.4.6 反跳ホウ素イオンの荷電状態分布

ホウ素を定量するためには、反跳されたホウ素イオンの荷電状態分布の情報が重要となる。Zaidins[18]によって半経験式を用いて見積もられた平衡荷電状態分布を図 5-11 に示す。1 価のホウ素イオンの割合は 200 keV から 400 keV の間では支配的ではほぼ一定の値を示しているが 200 keV 以下のエネルギーでは急速に減少する。200 keV 以下のエネルギー領域でのホウ素の荷電状態分布の実験値が報告されていないので、ホウ素をイオン注入した Si 試料を用いて測定することを試みた。320 keV の Ar^+ イオンビームを照射し、 30° の方向に反跳されたホウ素イオンを、検出器の前に $0.7 \mu\text{m}$ のマイラー膜を設置した 90° 磁場型分析器で測定した。各荷電状態 B^+ , B^{2+} , B^{3+} のホウ素イオンのスペクトルを図 5-12 に示す。これらのスペクトルの単位照射量あたりの面積強度比から計算した荷電状態分布を図 5-11 中にプロットした。反跳された中性のホウ素イオンは磁場型分析器では測定できないので、 B^0 と B^+ の比が Zaidins の半経験式によって与えられる値に等しいとして B^0 の荷電状態分布を見積もった。図 5-11 に示すように測定された荷電状態分布は Zaidins の半経験式とよく一致した。このことは Zaidins の半経験式がこの低エネルギー領域においても信頼できることを示している。

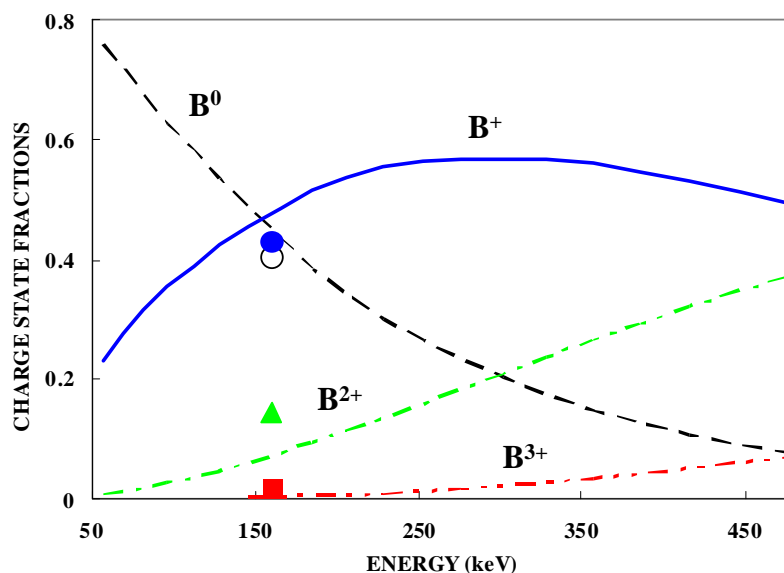


図 5-11 Zaidins の半経験式から計算したホウ素イオンの平衡荷電状態分布(線)。Ar プローブ ERDA 測定により得られた荷電状態分布 B^0 (○), B^+ (●), B^{2+} (▲), および B^{3+} (■)。

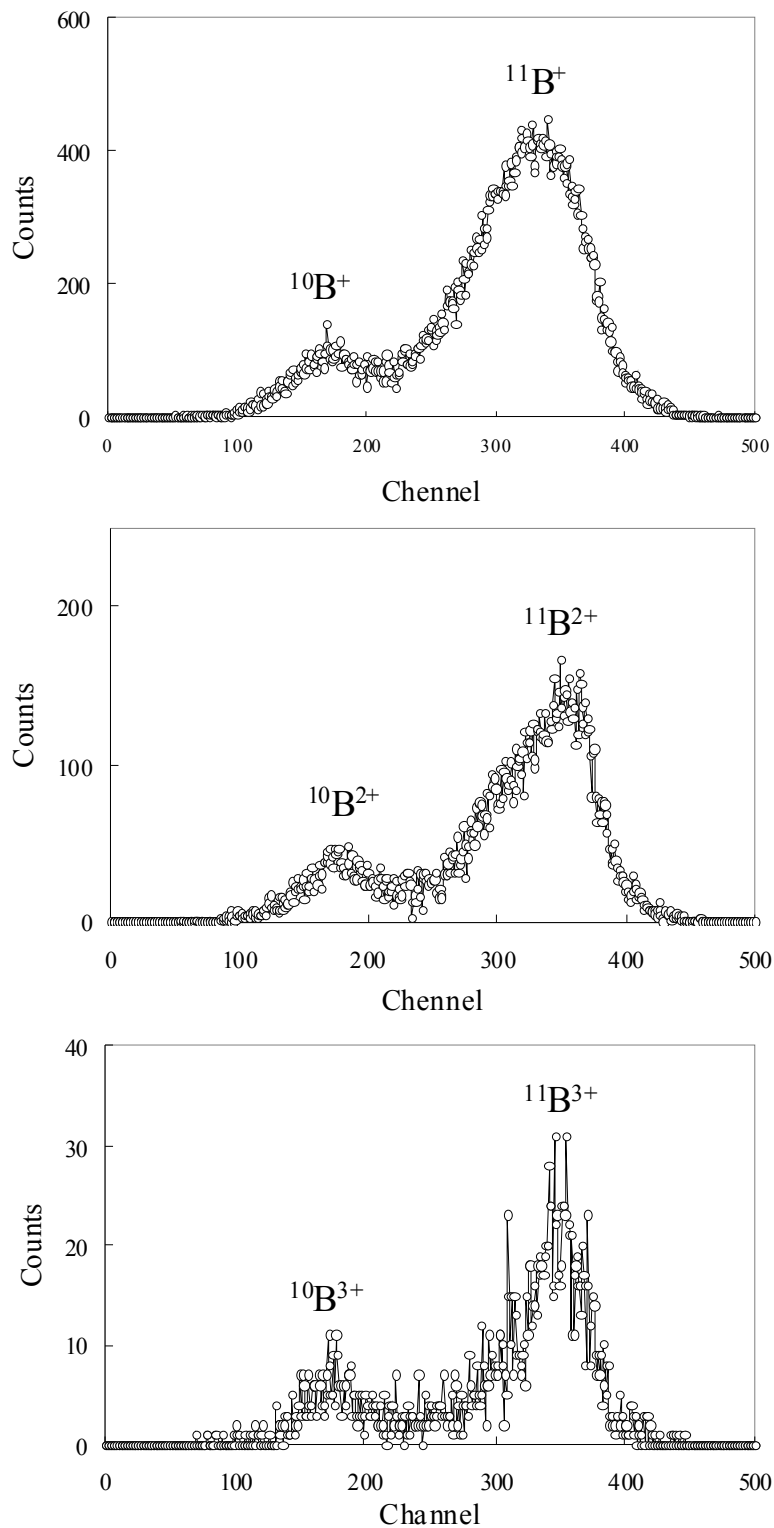


図 5-12 320 keV の Ar イオンを照射し、30°方向に反跳した B⁺、B²⁺、および B³⁺イオンのスペクトル。Ar イオンの照射量はいずれも 100 nC である。

5.5 結言

ホウ素の深さ方向分布を調べるために、高分解能 RBS と 2 種類の高分解能 ERDA、すなわち He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA を用い、その長所や短所を比較することによって、どの方法が最も優れているかを検討した。

深さ分解能に関しては、He プローブ ERDA が表面では最良の深さ分解能 (0.4 nm) を示す。Ar プローブ ERDA も表面では He プローブ ERDA に匹敵する深さ分解能 (0.5 nm) を有するが、多重散乱のために深さとともに急激に深さ分解能が悪化する。

高分解能 RBS スペクトルはチャネリング条件で測定しても大きなバックグラウンドが生じた。しかもそのバックグラウンドが振動構造を持っているために、バックグラウンドからホウ素の信号を正確に分離することは非常に難しい。そのため、ホウ素の定量結果に大きな誤差を生じる可能性がある。チャネリング条件で 11 時間もの長時間測定した場合でも感度は約 1 at.% と見積もられた。

He プローブ ERDA のスペクトルは、反跳 Si により、大きなバックグラウンドを生じる。しかしながら、S/N 比は高分解能 RBS よりも良好であり、さらに、そのバックグラウンドは単純な直線で近似できる。これにより、高分解能 RBS よりも高い精度で定量することが保障される。非チャネリング条件で 5 時間蓄積した測定スペクトルから、感度は約 1 at.% と見積もられた。

一方、Ar プローブ ERDA はバックグラウンドがほとんど無いスペクトルが得られ、反跳散乱断面積は He プローブ ERDA よりもかなり大きい。これにより高い感度が期待される。10 分間程度のかかなり短い測定時間においても、感度は約 0.1 at.% と見積もられる。しかしながら、Ar プローブ ERDA は多重散乱のために、深さ分解能が深さとともに急激に悪化する。

これらの結果をまとめると、He プローブ ERDA はホウ素の深さ分析において、深さ分解能が最も高く、感度もかなり良好であることから、非常に高い感度を求めるのでなければ、これら 3 種類の方法のなかでは最良の方法であるといえる。より高い感度を求めるのであれば、検出器の前に薄いマイラー膜を設置することで、バックグラウンドの原因である Si イオンを除去して感度を向上させることができる。

さらに、モンテカルロシミュレーションを用いて、イオンのエネルギーおよび散乱角は実験条件のまま、入射角/出射角を変えて、5 nm の深さにおけるホウ素の深さ方向分解能を検討した結果、調べた条件の中では、He プローブ ERDA の出射角 5°が最良の深さ分解能 1.7 nm を与えることがわかった。Ar プローブ ERDA でも出射角 5°が最良の深さ分解能を与え、その値は 3.7 nm となった。

反跳ホウ素イオンの荷電状態分布については、Ar プローブ ERDA による測定値と Zaidins の半経験式とを比較した結果、よく一致することがわかった。

第 5 章の参考文献

- [1] W. Vandervost, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 805.
- [2] T. H. Buyukulimanli et al, *J. Vac. Sci. & Tech. B* 24 (2006) 408.
- [3] T. Sajavaara and K. Arstila, *Ion Beam in Nanoscience and Technology*, Eds. R. Hellborg, H. J. Whitlow and Y. Zhang (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009) p. 171.
- [4] E. Bøgh, *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967) 61.
- [5] M. Döbeli, P. C. Haubert, R. P. Livi, S. J. Spicklemire, D. L. Weathers, and T. A. Tombrello, *Nucl. Instrum. Meth. B* 47 (1990) 148.
- [6] D.O. Boerma, F. Labohm, and J.A. Reinders, *Nucl. Instrum. Meth. B* 50 (1990) 291.
- [7] J. Vrijmoeth, P. M. Zagwijn, J. W. M. Frenken, and J. F. van der Veen, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1134.
- [8] T. Enders, M. Rilli, and H. D. Carstanjen, *Nucl. Instrum. Meth. B* 64 (1992) 817.
- [9] K. Kimura, K. Ohshima, and M. Mannami, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2232.
- [10] W. A. Lanford, B. Anderberg, H. Enge, and B. Hjorvarsson, *Nucl. Instrum. Meth. B* 136-138 (1998) 1177.
- [11] R. Grötzschel, Ch. Klein, and O. Kruse, *Nucl. Instrum. Meth. B* 183 (2001) 3.
- [12] K. Kimura, S. Joumori, Y. Oota, K. Nakajima, and M. Suzuki, *Nucl. Instrum. Meth. B* 219-220 (2004) 351-357.
- [13] K. Kimura, Y. Oota, K. Nakajima, and Tamel H. Buyuklimanli, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 9.
- [14] G. Dollinger, A. Bergmaier, L. Goergens, P. Neumaier, W. Vandervorst, and S. Jakschik, *Nucl. Instrum. Meth. B* 219-220 (2004) 333.
- [15] K. Kimura, K. Nakajima, and H. Imura, *Nucl. Instrum. Meth. B* 140 (1998) 397.
- [16] K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa, and H. Okushi, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1679.
- [17] K. Kimura, M. Kimura, Y. Mori, M. Maehara, H. Fukuyama, *CP475, Application of Accelerators in Research and Industry*, (1999) 500.
- [18] C. Zaidins, in *Nuclear Reaction Analysis : Graphs and Tables*, edited by J. B. Marion and F. C. Young (North-Holland, Amsterdam), p. 34.
- [19] F. Schiettekatte, *Nucl. Instrum. Meth. B* 266 (2008) 1880.

第 6 章 総括

本研究は、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）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、軽元素をサブ nm レベルの深さ分解能で、比較的高感度で測定が可能な新しい高分解能反跳粒子検出法（高分解能 ERDA）を提案し、その評価を行ったものである。

第 3 章では、高分解能 RBS 分析において問題となる散乱 He イオンの荷電状態分布について調べた。実用表面を有する SiO₂ を用いて、1 価の He イオンの割合のエネルギー依存性およびその出射角依存性について実験的に調べた。1 回散乱を前提としたシミュレーションスペクトルと測定スペクトルとの比をとることにより 1 価の He イオンの割合を評価した結果、250 keV~400 keV のエネルギー領域では Armstrong らの経験式とよく一致したが、250 keV 以下の低エネルギー領域では出射角度依存性があるようにみえた。出射角度依存性は、本来、高エネルギー領域において顕著になることから、測定スペクトルの低エネルギー領域において多重散乱の影響が現れたことに起因するものと推測した。そこで、多重散乱を考慮したエネルギースペクトルを、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて計算し、測定スペクトルとの比をとった結果、出射角度依存性は殆ど認められなくなった。最終的に得られた荷電状態分布を Armstrong らの経験式と比較した結果、250 keV~400 keV のエネルギー範囲では両者はほぼ一致することがわかり、このエネルギー領域では Armstrong らの経験式により荷電状態分布を補正することが有用であることが確認できた。さらに、250 keV 以下のエネルギー領域では、Armstrong らの経験式を用いるよりも、SiO₂ の測定スペクトルと CORTEO で計算したスペクトルとの比から求めた 1 価の He イオンの割合を用いる方が、より高い精度で荷電状態分布を補正できることがわかった。

第 4 章では、高分解能 RBS を用いて、Si 基板上の極薄 HfO₂ 膜を測定したときにみられる Hf のスペクトルの低エネルギー側に生じるテールを詳細に調べた。Si 基板上の極薄 HfO₂ 膜は、最先端 Si デバイスの電界効果トランジスタ部に用いられているものである。この極薄 HfO₂ 膜と Si 基板との界面近傍を評価するには、イオンスパッタを用いずに深さ方向組成分析ができて、かつ、高い深さ分解能を有する高分解能 RBS が適しているが、HfO₂ 膜の厚さや出射角を変えて測定した Hf のスペクトルを詳細に見ると、低エネルギー側にテールが生じることがわかった。このテールが、Hf 原子が HfO₂ 膜から基板中に拡散することによって生じたものであるかどうかは、電界効果トランジスタの電

気特性の観点から非常に重要である。測定スペクトルと1回散乱のシミュレーションスペクトルとの比較から、Hf スペクトルのテールは、Hf の拡散によるものではなく、HfO₂ 膜の不均一性やラフネス、あるいは、エネルギーロス・ストラグリングなどでも説明できないことがわかった。測定スペクトルを、多重散乱を考慮したモンテカルロシミュレーションスペクトルと比較することにより、Hf スペクトルのテールは、HfO₂ 膜中における He イオンの多重散乱によって生じたものであることがわかった。実用性の観点から、時間のかかるモンテカルロシミュレーションコードを使わずに、多重散乱により生じたテールを評価できる解析式を導出した。得られた解析式は、多重散乱分布関数の半値幅を計算するときの定数 C として適切な値を選ぶことにより、観測したテールをおおよそ再現することができた。この解析式は、低エネルギーテールを瞬時に計算できることから、薄膜中の元素の拡散や膜厚の一様性を評価するときなどに、どの条件で測定すれば多重散乱が生じないかを大まかにチェックするために用いることができる。

第5章では、最先端の Si デバイスの評価において重要となっている Si 基板の極浅領域に注入したホウ素の分析方法を検討した。高分解能 RBS では、基板 Si から生じるバックグラウンドをチャネリング測定によって低減し、ホウ素の信号強度を上げるために測定時間を長くした。それでも検出感度は 1 at.% 程度であった。次に、高分解能 RBS 装置を用いて、He イオンを照射し、反跳したホウ素イオンを検出する方法（以下 He プローブ ERDA と略記）を検討した。散乱 Si によるバックグラウンドが反跳ホウ素のスペクトルと重なるものの、表面における深さ分解能は 0.5 nm と見積もられ、高分解能 RBS の 0.7 nm よりも高く、感度も若干高いことがわかった。さらに、高分解能 RBS 装置を用いて、Ar イオンを照射し、ホウ素イオンを検出する方法（以下 Ar プローブ ERDA と略記）を検討した。散乱 Ar イオンは、検出器の前にマイラー膜を設置することにより除去した。Ar イオンをプローブに用いることによってホウ素の検出感度は 2 桁以上向上したが、Ar イオンの Si 中における多重散乱により、深さ分解能が大きく劣化した。以上の高分解能 RBS と He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA について検出感度や定量精度、深さ分解能などを比較検討した結果、これらの分析方法の中では He プローブ ERDA が最も優れていることがわかった。任意の深さにおける深さ分解能が実験的に求められなかったので、モンテカルロシミュレーションコード CORTEO を用いて He プローブ ERDA と Ar プローブ ERDA の深さ分解能を定量的に評価した。その結果、調べた範囲では、いずれの分析手法においても表面から測った出射角が 5° において深さ分解能が最大になり、深さ 5 nm では、それぞれ 1.7 nm と 3.7 nm であった。反跳散乱したホウ素イオンの荷電状態分布は、感度の高い Ar プローブ ERDA の実験から求め、半経験式との比較から、数百 keV 領域においては、Zaidins の半経験式が使えることがわかった。

以上の結果は、産業界の分析の現場において、以下のように活用できる。

- 通常の依頼分析試料（実用表面を有する）を高分解能 RBS で分析する場合、1 価の He イオンの価数の割合は、250 keV 以上のエネルギーでは Armstrong らの経験式で補正すればよいが、250 keV 以下では本研究によって得られた実験結果（図 3-12）を用いることにより、定量精度の向上が期待できる。
- 高分解能 RBS により重元素を含む薄膜を分析する場合、多重散乱によるテールが生じない条件で測定することが重要であり、その条件を探すために、概略の条件だけは本研究で導出した計算により行い、その後でモンテカルロシミュレーションによる条件だしを行えば、適切な測定条件を比較的短い時間で決めることができる。
- He プローブ ERDA によって Si 中のホウ素を分析する場合、検出器の前に 0.7 μm のマイラー膜を設置して散乱 Si^+ によるバックグラウンドを低減し、モンテカルロシミュレーションを用いて最良の深さ分解能が得られる分析条件を選ぶことにより、感度と深さ分解能のさらなる向上が期待できる。

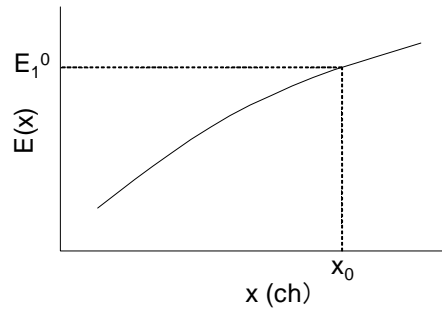
付録

高分解能 ERDA スペクトルにおける ^{10}B と ^{11}B の分離法

第 5 章で述べたホウ素の高分解能 ERDA 測定では、同一スペクトル上で ^{10}B と ^{11}B のスペクトルが重なることがある。そこで、重なりのある同位体スペクトルを分離する方法を検討した結果を述べる。図 5-4 に示したピーク分離は以下の方法を用いて行った。

まず、MCP のチャンネル数を散乱イオンのエネルギーに変換することを考える。MCP 上の x チャンネルに相当するエネルギーを $f(x)$ とおく。参考図 1 のように、 x_0 チャンネルが元素 1 のエネルギー E_1^0 に対応しているとして次式のように変換する。

$$E(x) = f(x) \frac{E_1^0}{f(x_0)} \quad (\text{付.1})$$



参考図 1 MCP 上のチャンネルとイオンのエネルギーの対応を示す。

元素 1 のエネルギースペクトルは次式であらわされる。

$$Y_E^{(1)} \left[f(x) \frac{E_1^0}{f(x_0)} \right] = y_{ch}(x) \times \frac{f(x_0)}{E_1^0} \frac{1}{\left(\frac{df}{dx} \right)} \quad (\text{付.2})$$

x_0 チャンネルは元素 2 の $E_1^0 \frac{m_1}{m_2}$ に対応し、 E_1^0 は元素 2 の $E_1^0 \frac{m_1}{m_2}$ に対応していることから、

元素 2 のエネルギースペクトルは次式であらわされる。

$$Y_E^{(2)} \left[f(x) \frac{E_1^0 \frac{m_1}{m_2}}{f(x_0)} \right] = y_{ch}(x) \times \frac{f(x_0)}{E_1^0 \frac{m_1}{m_2}} \frac{1}{\left(\frac{df}{dx} \right)} = \frac{m_2}{m_1} Y_E^{(1)} \left[f(x) \frac{E_1^0}{f(x_0)} \right] \quad (\text{付.3})$$

ここで、 $f(x) \frac{E_1^0}{f(x_0)} = E^{(1)}$ とおくと、

$$Y_E^{(2)} \left(E^{(1)} \frac{m_1}{m_2} \right) = \frac{m_2}{m_1} Y_E^{(1)}(E^{(1)}) \quad (\text{付.4})$$

となる。これを逆に解くと、

$$Y_E^{(1)}\left(E^{(2)}\frac{m_2}{m_1}\right) = \frac{m_1}{m_2}Y_E^{(2)}(E^{(2)}) \quad (\text{付.5})$$

となる。元素 1 のエネルギーを E_1 、阻止能因子を $[S_1]$ 、同じ深さの元素 2 のエネルギーを E_2 、阻止能因子を $[S_2]$ とすると、同位体の場合には、元素 1 と 2 は同じ深さに存在することから、

$$d = \frac{(K_1E_0 - E_1)}{[S_1]} = \frac{(K_2E_0 - E_2)}{[S_2]} \quad (\text{付.6})$$

$$E_2 = K_2E_0 - \frac{[S_2]}{[S_1]}(K_1E_0 - E_1) \quad (\text{付.7})$$

となる。元素 1 と元素 2 の存在比を C_1 、 C_2 とすれば、元素 1 のエネルギースペクトルから予想される元素 2 のスペクトルは、

$$E_2 = K_2E_0 - \frac{[S_2]}{[S_1]}(K_1E_0 - E_1) \quad (\text{付.8})$$

のエネルギーに、

$$Y_{est}^{(2)} = Y_E^{(1)}(E_1) \times \frac{C_2 \sigma_2 [S_1]}{C_1 \sigma_1 [S_2]} \quad (\text{付.9})$$

の強度で現れる。

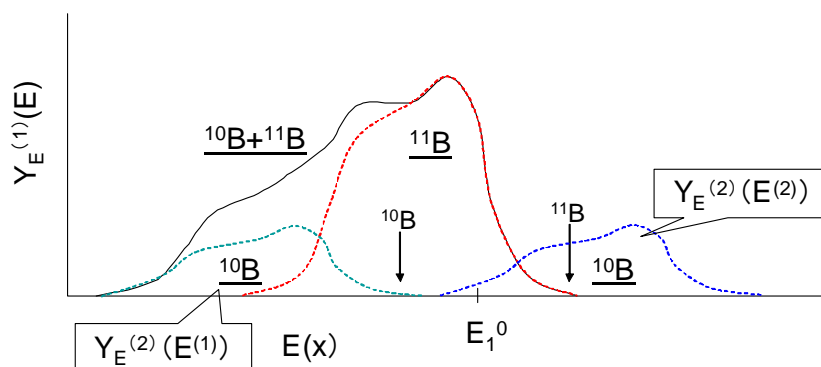
それが、 $Y_E^{(1)}(E_1)$ のスペクトル上では

$$E_2 \times \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2}{m_1} \left\{ K_2E_0 - \frac{[S_2]}{[S_1]}(K_1E_0 - E_1) \right\} \quad (\text{付.10})$$

のエネルギーに、

$$Y_{est}^{(2)} \times \frac{m_1}{m_2} = Y_E^{(1)}(E_1) \times \frac{C_2 \sigma_2 [S_1] m_1}{C_1 \sigma_1 [S_2] m_2} \quad (\text{付.11})$$

の強度で現れる。



参考図 2 同位体 2 (^{10}B) が同位体 1 (^{11}B) を基準としたエネルギー軸上に変換される様子を示す模式図

関連発表論文および講演

投稿論文

- (1) “Interlayer Analysis of HfO₂/SiO₂/Si by SIMS and HRBS”
Kaoru Sasakawa, Kazuhisa Fujikawa and Tadashi Toyoda
Applied Surface Science 255 (2008) 1551-1554

- (2) “Exit angle dependence of charge-state distribution of backscattered He ions”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
Applied Surface Science 256 (2009) 965-967

- (3) “Improvement of sensitivity in high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy”
H. Hashimoto, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, and K. Kimura
Review of Scientific Instruments 82 (2011) 063301

- (4) “Improvement of sensitivity in high-resolution ERDA”
H. Hashimoto, S. Fujita, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Sasakawa, and K. Kimura
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 273 (2012) 241-244

- (5) “Effect of multiple scattering on high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 285 (2012) 1-5

- (6) “Depth profiling of boron in silicon by high-resolution medium energy elastic recoil detection analysis”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012) 655-660

国際会議での講演発表

- (1) “Ultra Thin Film Analysis by High-resolution Rutherford Backscattering Spectrometry”
Kaoru Sasakawa
(The 4th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-04) 2004.10.4-6)

- (2) “Interlayer Analysis of HfO₂/SiO₂/Si by SIMS and HRBS”
Kaoru Sasakawa, Kazuhisa Fujikawa and Tadashi Toyoda
(The 16th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry 2007.10.29-11.2)

- (3) “Exit angle dependence of charge-state distribution of backscattered He ions”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
(The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4),
2008.10.28-31, 29P093)

- (4) “High-resolution depth profiling of boron in silicon: comparison between high-resolution RBS/ERDA and atom probe”
Soo Fujita, Kaoru Nakajima, Kaoru Sasakawa, Motofumi Suzuki, Wilfried Vandervorst,
Kenji Kimura
(8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and
Devices '11 (ALC '11) 2011.5.22-27, 24PS19)

- (5) “Effect of multiple scattering on high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
The 10th Japan-Russian Seminar on Semiconductor Surfaces 26-28 Sep. 2012

- (6) “Depth profiling of boron in silicon by high-resolution medium energy elastic recoil
detection analysis”
Kaoru Sasakawa, Kaoru Nakajima, Motofumi Suzuki and Kenji Kimura
25th International Conference on Atomic Collisions in Solids and 8th International
Symposium on Swift Heavy Ions in Matter 21-27 Oct. 2012

国内学会での講演発表

- (1) 「高分解能 RBS による HfAlON/SiON/Si の深さ方向分析精度の向上」

笹川薫、藤川和久

(応用物理学会薄膜・表面物理分科会、シリコンテクノロジー分科会 共催

特別研究会 「極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性」 第 11 回研究会 2006
年 2 月)

- (2) 「中エネルギーイオン散乱スペクトルの多重散乱補正」

笹川薫、中嶋薫、鈴木基史、木村健二

2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会 3 月 17-20 日 東海大学

- (3) 「高分解能 RBS スペクトルの低エネルギーテールの解析的補正方法」

笹川薫、中嶋薫、鈴木基史、木村健二

第 11 回「イオンビームによる表面・界面解析研究会」2010 年 12 月 3-4 日

謝辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科博士後期課程（社会人）在学中に行った研究をまとめたものです。本研究を遂行するにあたり、同研究科マイクロエンジニアリング専攻の木村健二教授より懇切丁寧なご指導を賜りました。先生の高いご見識と温かいお人柄に導かれて研究を進められたことは、著者にとって無類の幸福とするところであります。ここに、心より感謝の意を表します。

本論文を完成するにあたり、同専攻の鈴木基史准教授、中嶋薫助教には多くの有益なご助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、(株)神戸製鋼所機械事業部の牟礼祥一氏、(株)コベルコ科研エレクトロニクス事業部表面・構造解析室の藤川和久氏および安野聡氏には、高分解能 RBS および高分解能 ERDA の測定と解析に多大なるご協力をいただきました。心より感謝いたします。さらに、Si 酸化膜を提供していただきました(株)富士通研究所の片岡祐治博士、HfO₂ 膜を提供していただきました(株)日立国際電気の小川有人様、マイラー膜とホウ素ドーピング試料を提供していただきました(株)東芝の富田充裕博士に深く感謝いたします。

最後に、著者の研究活動を精神的に支えてくれた両親、妻、ならびに 2 人の子供たちに感謝いたします。