

高精度 RBS 共鳴散乱法による薄膜の酸素分析

綿 森 道 夫・尾 浦 憲 治 郎

大阪大学工学部電子工学科 565 吹田市山田丘 2-1

(1995年 3 月16日受理)

Accurate Oxygen Distribution Analysis with Use of $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$
Resonant Backscattering

Michio WATAMORI and Kenjiro OURA

Department of Electronic Engineering,
Osaka University

2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565

(Received March 16, 1995)

RBS 法において入射エネルギーを 3.045MeV, 散乱角を 150~180° に設定すると, 入射イオンであるヘリウムと標的中に存在する酸素原子が鋭い共鳴現象を起こして, 散乱強度が増加する。この増加の割合は, 散乱角に大きく依存し, 10倍程度から30倍程度になる。このように増加した酸素信号を利用すれば, 酸素信号の検出感度が従来の RBS 法に比べて数倍から10倍程度となり, 高感度な酸素分析ができることになる。そのうえ, 通常の RBS 法によって酸素を分析できる酸化膜はきわめて限られているのに対し, この RBS 共鳴散乱では, ほとんどすべての酸化膜に対して酸素含有量の深さ分析が行える利点をもつ。ここでは, RBS 共鳴散乱法の原理と特徴を示した後, 応用例として透明電極に用いられる ITO 薄膜の深さ分析を行い, 酸素の含有量が ITO 薄膜の電気特性に及ぼす影響について考察する。

1. は じ め に

入射イオンとしてヘリウムを用い, 入射エネルギーを 3.045MeV, 散乱角を 150~180° に設定すると, 入射イオンは標中の酸素の原子核と共鳴を起こし, 散乱断面積が大きく増加する。このヘリウム原子核と酸素原子核の共鳴による散乱断面積の増加は, かなり昔から知られていたが¹⁾, この現象を積極的に用いて酸素成分の高感度分析を行うという試みは, 長い間行われなかった。現象そのものも, ヘリウム原子核と酸素原子核がこの特殊なエネルギーにおいて核反応により一端 ^{20}Ne の原子核が生じた後, 再びヘリウム原子核と酸素原子核に分裂するという以外, 現在においても何ら新しいことは発見されていない。この現象を“共鳴散乱”と呼ぶのは, 核反応によって原子の種類が変化しないこと, 質量が保存されること, 運動量保存則が成り立つこと, エネルギー保存則が成り立つこと, および特定のエネルギーでのみ反応することによる。近年, 高温超伝導薄膜が発

見されると, 薄膜中に占める酸素の含有量が超伝導の臨界温度やその他の電氣的, 磁氣的性質に大きな影響を及ぼすことがわかり, この RBS 共鳴散乱法も, 酸素含有量の測定手段として用いられるようになった^{2,3)}。酸素の含有量を定量的に測定できる手法は非常に限られており, 一般の手法としては電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) や, 2 次イオン質量分析 (SIMS), オージェ電子分光 (AES) などが用いられる。しかしながら EPMA は, 精度が RBS 共鳴散乱法に比べると著しく悪く (20% 程度), さらに絶縁物や基板に多量の酸素を含む薄膜の分析には用いることができない。そのため強誘電体薄膜や, 絶縁物に近い超伝導薄膜の分析は不可能であり, ガラス基板上の ITO 薄膜などの分析も不可能である。SIMS や AES は酸素含有量の深さごとの相対値を調べる手法であり, 酸素含有量の化学量論組成からのずれは, 正確な標準試料を用いない限りわかりにくい。本稿では RBS 共鳴散乱法の原理および特徴と, 適用する際の注意点, ならびに実際に高温超伝導薄膜の酸素分析と ITO

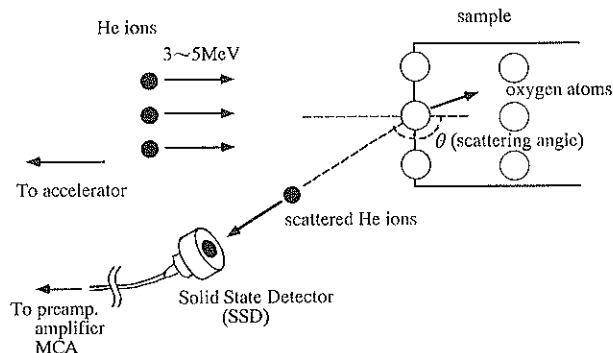


図1 RBS共鳴散乱法の測定方法を示す概略図

薄膜の酸素分析に適用した例について述べる。

2. RBS共鳴散乱法の原理と特徴

RBS共鳴散乱法は共鳴による酸素信号の増加を利用する以外は、原理的にはRBS法とまったく同じであり、装置としてもRBS法と同じ装置を用いる。

図1に簡単な概略を示すが、3~5MeVに加速された高速のヘリウムイオンを、酸素を含む試料に入射させ、散乱角150~180°の後方に散乱された粒子を固体検出器(SSD)で検出する。運動量保存則とエネルギー保存則が成立することから、表面に存在する酸素原子からの信号は、

$$E_1 = k_0 \cdot E_0$$

ここで $k_0 = \left(\frac{m_1 \cos \theta}{m_1 + m_2} \right)^2$ (1)

で示されるエネルギーの位置に出現する。ここで E_0 , E_1 はそれぞれ散乱前と散乱後にヘリウムイオンがもっている運動エネルギー、 m_1 , m_2 はヘリウムと酸素の質量数であり、それぞれ4と16になる。 θ は散乱角で、 k_0 が酸素のkinematic factorと呼ばれる。RBS法では、この $k_0 E_0$ で示されるエネルギーから酸素信号が立ち上がり、低エネルギーまで広がっているのに対して、RBS共鳴散乱法では鋭いピークを生じている場所が1ヵ所のみ存在する。このため、一つのスペクトルのみで酸素含有量の深さ分析をすることができず、深さ分析を行うためには、入射エネルギーを少しずつ上げていって、それぞれのスペクトルをとらなければならない。このことを図2に模式的に示す。

ヘリウムイオンの入射エネルギーが3.045MeVのとき(a)、表面に存在する酸素原子と共鳴を起こし、鋭いピークが得られる。このピークは表面に存在する酸素原子の情報のみをもつ。入射エネルギーを3.045MeVよりも高くすると(b)、入射イオンが試料中を通過して、少

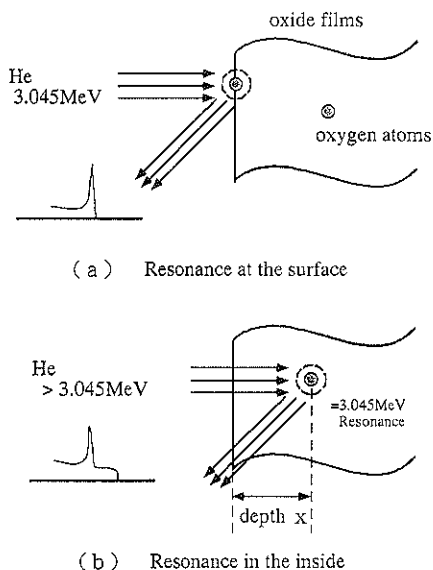


図2 RBS共鳴散乱法で酸素含有量の深さ分析を行うときの模式図。(a)入射エネルギーが3.045MeVのとき、表面の酸素含有量が求まる。(b)入射エネルギーが3.045MeVよりも高いときは、内部の酸素含有量が求まる

ずつエネルギーを失い、ちょうど3.045MeVになった深さ x の位置で共鳴を起こし、ここの酸素信号のみが大きくなる。そのため、ピークの高さから酸素の含有量を求めると、それは深さ x に存在する酸素の含有量となる。このようにして酸素含有量の深さ分析が行われる。

RBS共鳴散乱法の特徴は、ほぼRBS法の特徴と同じであるが、列举してみると、

1. 非破壊分析である
2. 絶縁体でも測定可能
3. 深さ分析が可能
4. 絶対量が測定可能

となる。ただし、4の絶対量に関しては、現在では共鳴

散乱時の酸素の散乱断面積が理論的には導かれておらず、標準試料で較正しなければならないことが、RBS法とは異なる。RBS法よりも優れている点として、

1. 検出感度が良い
2. 深さ分解能が良い
3. いかなる種類の酸化膜でも酸素分析可能

ということが挙げられるが、検出感度は、ただだか1~5%程度であり、深さ分解能も40~200Å程度である。SIMSやAESと比べると、大きく劣ることに注意しなければならない。普通のRBS法に比べると、ほぼ倍から数倍程度、検出感度と深さ分解能が良い。また、同様な共鳴散乱法として、3.045MeVの共鳴ではなく、7MeV程度の共鳴を用いる方法も存在するが⁴⁾、こちらは共鳴が広い範囲で起こるために、共鳴幅に関係する深さ分解能は、RBS法を高いエネルギーで用いる場合に相当し、かなり劣る。検出感度は、散乱断面積の大きさに関係するので、7MeVの共鳴散乱でも、3.045MeVの共鳴散乱でも、ほぼ同じ程度である。7MeVの共鳴散乱は、一つのスペクトルのみで、深さ分析を行える利点をもつ。

3. 標準試料による較正

原理でも少しふれたように、酸素含有量の絶対値を求めるためにはあらかじめ酸素の含有量がわかっている標準試料を用いて、酸素の散乱断面積を較正する必要がある。これは現時点で共鳴時の酸素の散乱断面積が理論的に求められていないためであるが、仮に散乱断面積が正確にわかっている、鋭い散乱角依存性とエネルギー依存性があるために、検出器の立体角や分解能で見かけ上異なる散乱断面積を取り、較正する必要が生じる^{5,6)}。標準試料による較正方法は、RBS共鳴散乱スペクトルから酸素含有量を求める手順によって異なるが、基本的にはできるだけ明確に酸素含有量が定義されている試料を用いるということに尽きる。RBS共鳴散乱スペクトルから酸素含有量を求める方法は、大別して二つ存在する。一つはスペクトルから共鳴酸素ピークの高さを求めて、その高さから絶対量を求める方法であり、もう一つは未知試料の深さ分布を仮定して、シミュレーションプログラムを用い、実験と合わせる方法である。以下にそれぞれについて簡単に述べ較正方法を示す。

酸素ピークの高さを正確に求めるためには、多少技巧を要する。たとえば筆者らが考案した抽出法は、スペクトルのもつ幾何学的性質を利用したものであるが、ほとんどばらつきのない正確な値を与える⁵⁾。その概略を図3に示す。まずパソコン上で酸素ピークを含む適当な領域を選び、その領域内の信号強度をすべて足しあ

Extraction Method of Oxygen Signal

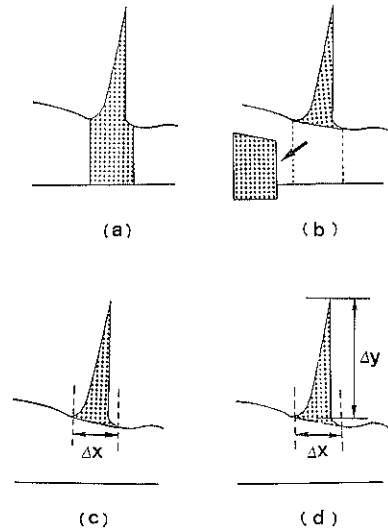


図3 共鳴酸素ピークの高さを抽出する方法を示す模式図
各過程は本文参照

せる(図3(a))。この面積から最初選んだ右端と左端を平行な二辺とする台形で表わされる領域を減算する(図3(b))。残った領域を三角形と考え、2倍して水平方向の長さで割り算する(図3(c))。この結果が求める酸素ピークの高さ Δy となる(図3(d))。実際の手順においては、酸素ピークを含むさまざまな区間を発生させ、高さを求める手順を繰返し、最大のものをこのスペクトルにおける酸素ピークの高さと定義する。これで酸素ピークの高さを求めることができるので、酸素量のわかった標準試料を測定して、その高さから散乱断面積を較正する。標準試料としてSi基板上的 SiO_2 薄膜と TiO_2 結晶を選ぶ。 SiO_2 薄膜は古くから研究されており、安定で組成がSi:O=1:2の化学量論組成にそろう傾向がある。そのうえエリプソメータで容易に膜厚を測定できる。 TiO_2 結晶も化学量論組成に比較的近い。どちらも標準試料として非常に優れている。図4にいろいろな膜厚の SiO_2 薄膜に対する酸素ピークの高さを示す⁵⁾。垂直入射の場合の結果で、図中の測定点に複数回測定時の標準偏差をエラーバーとして示した。このようにたいへんばらつきが少ないことが特徴である。

膜厚が400Åよりも薄いときは酸素共鳴幅の中に基板のSiが存在するので、その分酸素の割合が減少して、低いピーク値をとる。膜厚が厚くなると酸素ピークは飽和し、この飽和した酸素信号強度がSi:O=1:2の場合の値となる。ここで検出器の立体角と入射イオンのドーズ量が正確にわかっているならば、共鳴散乱の散乱断面

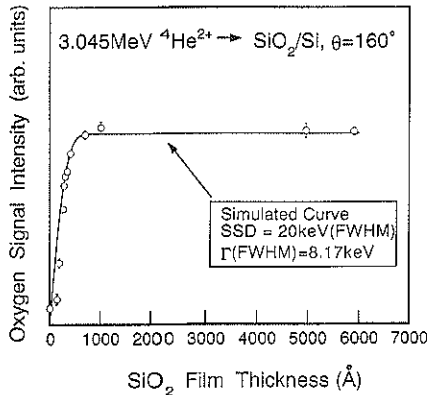


図4 いろいろな膜厚のSiO₂薄膜に対する酸素信号強度
実線はコンピュータシミュレーションによる結果

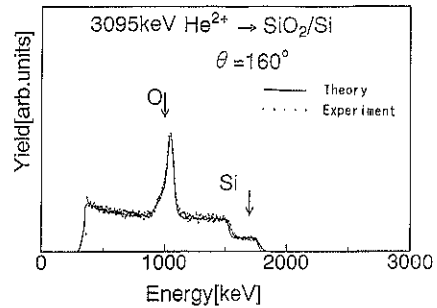
積が正確に求まるが、一般の場合、この二つを正確に求めることは困難である。そこでSiO₂薄膜中のSiの信号強度を参照信号として散乱断面積を求める。通常、散乱断面積を求めるのではなく、ラザフォード散乱断面積にかけの係数を求めるが、これは、式

$$a = \frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{O}}} \cdot \frac{R_{\text{Si}}}{R_{\text{O}}} \cdot \frac{[\epsilon_0]_{\text{O}}^{\text{SiO}_2}}{[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{H_{\text{O}}}{H_{\text{Si}}} \quad (2)$$

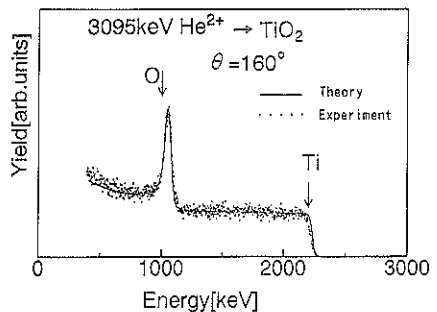
で表わされる。ここで σ_{Si} , σ_{O} はエネルギー $E_0=3.045\text{MeV}$ における微分散乱断面積, R_{Si} , R_{O} はSiO₂におけるSiとOの組成比で、ここでは $R_{\text{Si}}:R_{\text{O}}=1:2$, $[\epsilon_0]_{\text{O}}^{\text{SiO}_2}$, $[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{SiO}_2}$ は阻止断面積因子(stopping cross section factor), H_{O} , H_{Si} が酸素とSiの信号強度である。本研究の幾何学的配置と立体角においては、増加係数として $a=15.0$ を得たが、これはそれぞれの装置によって異なる⁵⁾。

TiO₂結晶に対しても同様に増加係数を求めると、ほぼ同じ値となり、この値を用いて絶対量を求めることができる。

シミュレーションプログラムを利用する場合は、3.045MeV近傍の酸素の散乱断面積を変化させて標準試料のスペクトルを再現するようにする。このとき、散乱断面積の変化のさせかたは、試行錯誤によって求めるのが最も簡便でよい。図5に、酸素の散乱断面積を変化させて、標準試料であるSi基板上的SiO₂薄膜(a)とTiO₂結晶(b)のスペクトルとシミュレーションを合わせた結果を示す。散乱断面積を変化させるときは、複数の標準試料を用い、すべてのスペクトルが矛盾なく再現できるようにする。散乱断面積の選び方が適切であれば、すべての標準試料で、シミュレーションと実測値を合わせることができる。



(a)



(b)

図5 シミュレーションプログラムで使用する、共鳴時の酸素の散乱断面積を標準試料で較正する
(a) SiO₂薄膜の場合(b) TiO₂結晶の場合

4. 超伝導薄膜の酸素含有量の深さ分析

酸素含有量の深さ分析の例として、最も一般的な、高温超伝導薄膜に対する酸素含有量の深さ分析の結果を示す。

図6にMgO基板上にRFスパッタリングによって作製した、厚さ約1200ÅのYBa₂Cu₃O_x超伝導薄膜に対するRBS共鳴散乱スペクトルを示す⁵⁾。この程度の膜厚であれば、3MeV程度のヘリウムイオンを入射させると、薄膜の金属成分であるY, Ba, Cuが完全に分離して現れ、深さ分析を精度良く行うのにちょうど良い。3.045MeVから3.090MeVまで、15keVステップで上げていって、薄膜の表面から界面にかけての酸素含有量を求める。結果を図7に示す。図7から、この高温超伝導薄膜は表面から界面まではほぼ均一組成で、しかもその値がきわめて化学量論組成に近いことがわかった。ただし図中1100Åと1400Åの深さにおける酸素含有量は、薄膜と基板の酸素含有量が分解できずに交わっているもので、正確ではないが、それでも界面において急激な濃度差がないことが見て取れる。この傾向は比較的顕著であり、他の酸化膜試料についても同様に、界面で比較的連続的に変化している^{6,7)}。酸素の含有量は、作製した試

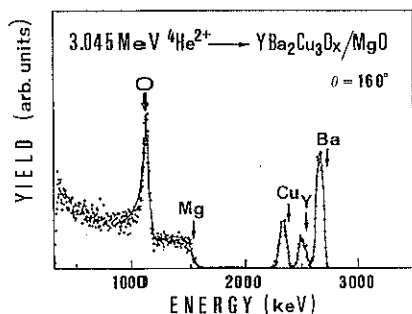


図6 MgO基板上の厚さ1200Åの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導薄膜に対するRBS共鳴散乱スペクトル

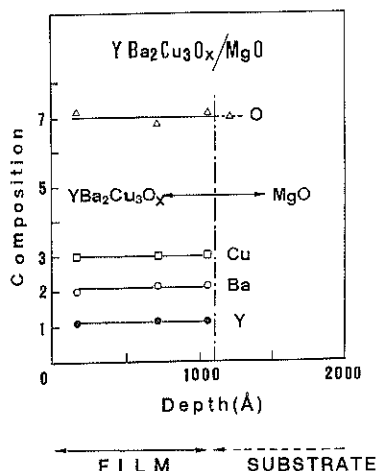


図7 図6の超伝導薄膜に対する深さ分析結果

料に強く依存し、たとえば SrTiO_3 基板上に SrTiO_3 薄膜を蒸着するという同種のものを作製した場合においても、必ずしも基板と同じ含有量で、深さ方向に均一であるとは限らない^{6,7)}。

5. ITO 薄膜の酸素分析

ITO薄膜は液晶の透明電極などとして利用され、低抵抗化に大きな関心が払われている。現在のところITO薄膜はnタイプの縮退半導体であり、キャリアはドーパした錫原子および欠損した酸素原子が供給しているらしいことなどがわかっている。そこで低抵抗化のためには酸素含有量を制御する必要がある。すなわちITO薄膜中に含まれる酸素量があまり少なすぎても多すぎても良い特性は得られないと考えられる。この点が通常の化合物と異なる点で、化学量論組成からわずかに少ない酸素量のときに最も低抵抗になると考えられる。本手法ではITO薄膜中に存在する酸素含有量の深さ分析ができるの

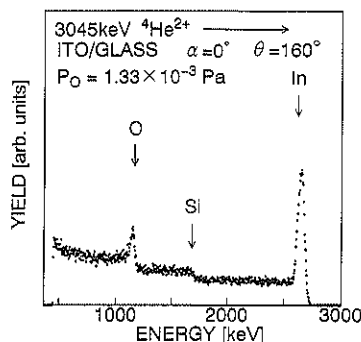


図8 ガラス基板上に酸素分圧 1.33×10^{-3} Paで厚さ1000ÅのITO薄膜を蒸着した試料のRBS共鳴散乱スペクトル

で、これらの関係を確認することができる。

図8にペニングスパッタ法で作製したITO薄膜のRBS共鳴散乱スペクトルを示す⁸⁾。ITO薄膜は基板温度300℃で、酸素分圧 1.33×10^{-3} Paで作製した。このとき、Arと酸素の全圧は 6.65×10^{-3} Paで一定である。基板はコーニング7059ガラスで、ガラスの主成分であるSiと不純物であるBaの信号が現れており、ITO薄膜中のInはBaのバックグラウンド上についている。図からIn成分は簡単に分離できるので、共鳴で増加した酸素信号と組合せて In_2O_3 の組成の深さ分布を求める。化学量論組成は In_2O_3 であり、これに錫がドーパされてITOとなる。RBS共鳴散乱スペクトルからは錫の含有量はわからない。図9にITO薄膜の酸素含有量の深さ分析の結果を示す⁸⁾。表面領域において酸素含有量が減少し、化学量論組成から酸素が欠損している。本スパッタ装置では、ITO薄膜を作製する際の酸素分圧を可変することによって膜中の酸素含有量を変えることができる。そこで酸素含有量と抵抗率の関係を、基板温度を変化させて求める。このとき、ITO薄膜に含まれる酸素含有量として、深さ方向の

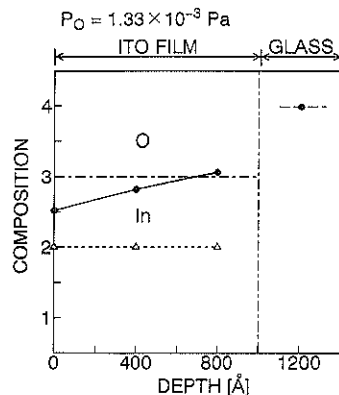


図9 図8のITO薄膜に対する酸素含有量の深さ分布

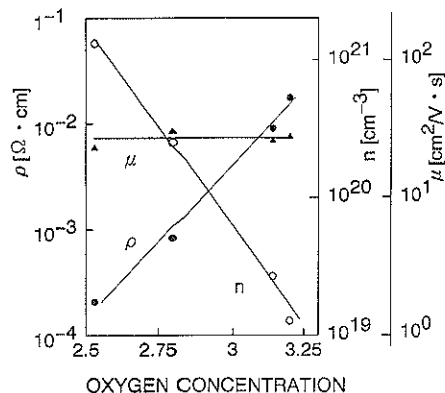


図10 ITO 薄膜の酸素含有量と抵抗率 (ρ), キャリア密度 (n), 移動度 (μ) の関係

酸素含有量の平均をとり、膜中に含まれている酸素量と定義する。図10に、ITO 薄膜中に含まれる酸素含有量と、抵抗率、キャリア密度、移動度の関係を示す⁸⁾。図から、酸素含有量が変化することによって、大きく変化するのキャリア密度であり、移動度はそれほど変化せず、この結果が抵抗率の変化に結びついていることがわかる。また、キャリア密度は酸素含有量が3.25を下回って、減少すればするほど大きくなっていることがわかる。ただし、今回の実験においては、キャリア密度が最も大きくなる下限の酸素含有量はわからなかった。以上から、酸素欠損によってキャリアが生成され、そのために抵抗率が低くなっていくというよく知られた説が酸素含有量の観点から初めて実証されたものといえる。このような議論は、ここで述べた手法により、絶対値測定によって初めて可能となったことを強調しておきたい。

6. 終わりに

本解説では、RBS 共鳴散乱法を利用して酸化物の酸素含有量を求める方法について概説した。この手法は今回ここに紹介したITO 薄膜だけではなく、強誘電体や酸化物超伝導体など、さまざまな酸化物に適用できる。

酸素の含有量がその物質にどのような影響を与えるかを調べることは非常に重要な意義をもつ。ここで紹介した手法はたいへん簡便であるにもかかわらず、精度良く酸素含有量を求められる利点を持ち、各種酸化膜の電気的・光学的特性と酸素含有量の関係を明らかにするうえで、有効であると考えている。

謝 辞

ITO 作製ならびに測定は、大阪大学大学院博士課程の本多信一君、辻本光君の協力を得て進められた。両君の貢献は大きく、かつ重要な役割を果たしたことに對し、ここに感謝いたします。

文 献

- 1) J. R. Cameron : Phys. Rev. **90**, 839 (1953).
- 2) E. A. Schweikert, D. L. Cocke, L. Quinones and N. Magnussen : Nucl. Instr. & Methods **B35**, 159 (1988).
- 3) P. Berning and R. E. Benenson : Nucl. Instr. & Methods **B36**, 335 (1989).
- 4) 米沢洋樹, 重松俊男 : 応用物理 **59**, 81 (1990).
- 5) M. Watamori, F. Shoji and K. Oura : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6039 (1994).
- 6) 綿森道夫, 尾浦憲治郎 : 応用物理 **64**, 374 (1995).
- 7) M. Watamori, K. Oura and T. Nakamura : J. Vac. Sci. Technol. 1995 in press.
- 8) S. Honda, A. Tsujimoto, M. Watamori and K. Oura : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1257 (1994).