

# 高分解能 RBS 装置の開発<sup>†</sup>

木村 健二・中嶋 薫

京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻 〒606 8501 京都府京都市左京区吉田本町

(2001年2月23日受付; 2001年3月14日掲載決定)

## Development of a New High-resolution RBS System

Kenji KIMURA and Kaoru NAKAJIMA

Department of Engineering Physics and Mechanics, Kyoto University  
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606 8501

(Received February 23, 2001; Accepted March 14, 2001)

A compact high-resolution RBS system consisting of a 90°sector magnetic spectrometer (radius 200 mm), a quadrupole lens, an electrostatic deflector and a one dimensional position sensitive detector (length 100 mm) has been developed. The measured energy resolution of the spectrometer is 0.11% of the analyzing energy at an acceptance angle of 0.3 mrad including the energy spread of the incident ion beam. Some observations using this new system are presented.

## 1. はじめに

イオンビームを用いた分析法の中で、ラザフォード後方散乱法（RBS 法）は、非破壊的に、比較的短時間（10 分程度）で、10 nm 程度の深さ分解能をもった定量性の良い分析ができるところから広く利用されている<sup>1)</sup>。通常の RBS 法では、エネルギーが 1~4 MeV 程度の He イオンを試料に照射して、散乱したイオンのエネルギーを半導体検出器で測定して分析を行う。RBS 法の深さ分解能は、主にこの半導体検出器のエネルギー分解能によって決まっている。一方、半導体工業を代表とする、最近の工業の諸分野における微細化の進展に伴って、RBS 法の深さ分解能の向上を目指した研究が各地で行われている。その結果、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 装置が各地で開発されている<sup>2~5)</sup>。我々も、磁場型のエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS 法によって、原子層ごとの分析が可能であることを実証し<sup>6)</sup>、これを用いた応用研究を行ってきた<sup>7)</sup>。しかしながら、使用したエネルギー分析器は RBS 用に設計したものではなかった

ため、必ずしも使い勝手の良い装置ではなかった。ここでは、RBS 専用の磁場型分析器の設計と、新しい高分解能 RBS 装置の開発に関して報告するとともに、新しい装置を用いた応用研究を紹介する。

## 2. 装置の概要

装置の開発に際して以下のことを念頭においた設計を行った。  
1 できる限りコンパクトな装置にする。  
2 エネルギー分解能は、原子層ごとの分析が可能なように 0.1% 程度を目指す。  
3 従来の半導体検出器を用いた RBS 法と同程度の時間で測定できるように、受け角の大きな明るい分析器とする。  
4 一度に測定できるエネルギー範囲を広くする。  
5 水素などの軽元素の分析のため、反跳粒子検出法（Elastic Recoil Detection: ERD）も可能なように設計する。

このようにして設計した高分解能 RBS 装置の模式図を Fig. 1 に示した。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散乱槽中の試料に照射する。試料で散乱したイオンのエネルギースペクトルを、静電型の四重極レンズ、分析用電磁石（軌道半径 200 mm）、静電型の偏向器と 1 次元位置検出器からなるスペクトロメーターで測定する。Fig. 2 に試料で散乱されたイオンの分析器中の軌道を示した。横軸は中心軌道に

<sup>†</sup> 第 20 回表面科学講演大会（2000 年 11 月 29 日～12 月 1 日）にて発表

E-mail: kimura@kues.kyoto-u.ac.jp

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している(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した。実際に測定した結果は、入射イオンのエネルギーの広がりも含めて0.11%であった。

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 broadening)を補正するために使用する。ERD測定の場合には、kinematic broadening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( $\text{He}^+$ と $\text{He}^{++}$ )を区別したり、ERD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。

入射イオンとしては、300~500 keVの $\text{He}^+$ を採用した。これは以下の理由による。  
1 阻止能の関係で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、 $\text{He}$ イオンの荷電分布は $\text{He}^+$ が主であり(65%程度)、 $\text{He}^+$ の割合がエネルギーにほとんど依存しないことから<sup>8)</sup>、 $\text{He}^+$ 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。  
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1~4 MeVの $\text{He}$ 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。

Fig. 3とTable 1に世界各地で稼動中の他の高分解能RBS装置との比較を示した。我々の装置が他に比べて非常にコンパクトであること、分解能等の性能は他の装置に比べて同等かそれ以上であることがわかる。また、数百keVの $\text{He}$ イオンを使用するため、通常のRBSで使用するような大型の加速器は必要なく、加速器も含めた装置全体を非常にコンパクトに設計することができる。

### 3. 分析例

#### 3.1 極薄 $\text{ZrO}_2$ 膜の分析

$\text{ZrO}_2$ はMOS-FETのゲート酸化膜に代わる誘電膜とし

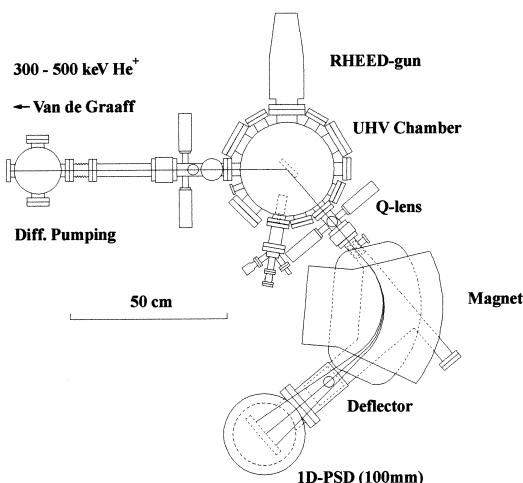


Fig. 1 Schematic drawing of a high-resolution RBS system.

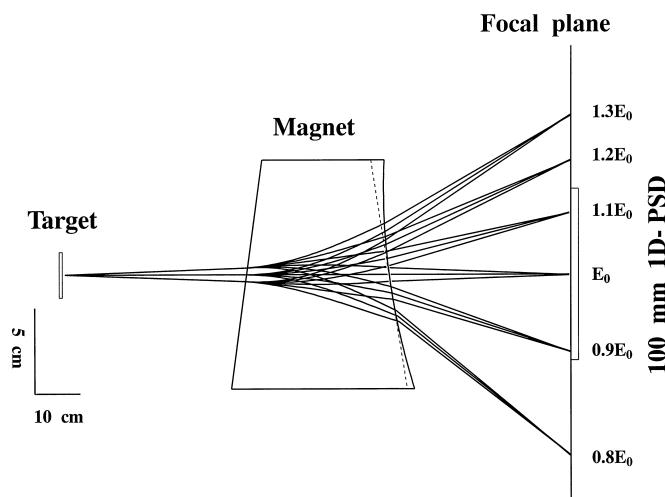


Fig. 2 Trajectories of ions for six different energies in the spectrometer.

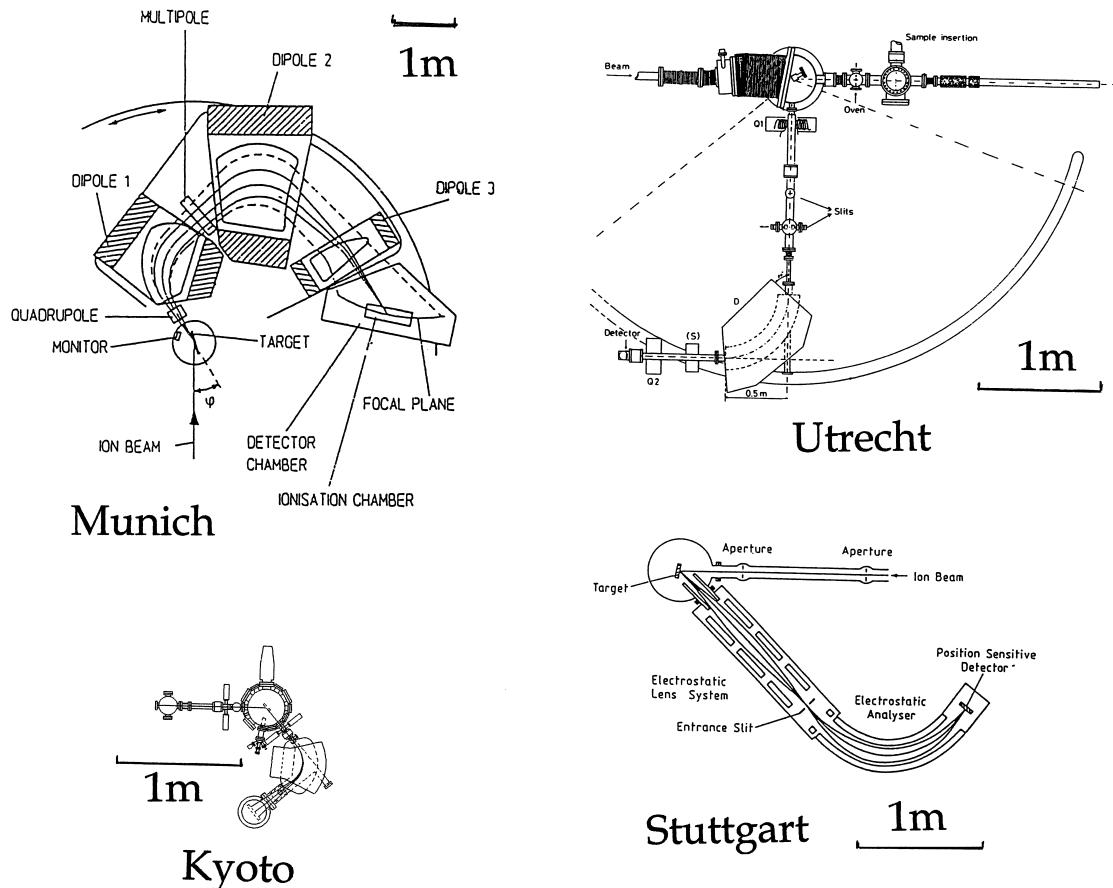


Fig. 3 Four HRBS systems operating in the world.

Table 1 Relevant parameters of operating HRBS systems in the world.

Type	Energy resolution	Acceptance angle	Energy window	Max. energy for He <sup>+</sup>
Kyoto magnetic	< 0.11 %	0.3 msr	25 %	0.7 MeV
Albany magnetic	0.055 %	1 msr	4 % *	1.25 MeV
Munich magnetic	0.07 %	2.5 msr	10 %	31 MeV
Utrecht magnetic	< 0.1 %	0.5 msr	13 %	3 MeV
Stuttgart electrostatic	0.07 %	0.15 msr	3 %	1.6 MeV

\* estimated from a published spectrum.

て研究が進められている。ここでは極薄 ZrO<sub>2</sub> 膜の分析例を、RBS 法の説明を兼ねて簡単に紹介する。Fig. 4 は、Si(001) 上に厚さ約 3 nm の ZrO<sub>2</sub> を成長させた試料を、高分解能 RBS 法で測定した例である。入射ビーム (500 keV He<sup>+</sup>) の大きさは 2 mm × 2 mm, ビーム電流は約 30 nA で、測定時間は約 15 分である。図中の矢印は、それぞれの原子で弾性散乱した He イオンのエネルギーを示す。試料の表面に存在する原子から散乱されたイオンは、

この矢印で示されるエネルギーを持っている。試料内部の原子で散乱された場合には、試料中を通過する際のエネルギー損失により、矢印で示したエネルギーよりも低いエネルギーをもって試料から現れる。したがって、イオンのエネルギーの測定から、散乱の起った深さがわかる。図の上部にそれぞれの元素に対する深さ軸を示した。470 keV から 485 keV にみられる信号は、ZrO<sub>2</sub> 中の Zr である。440 keV より低エネルギー側にある台地状の

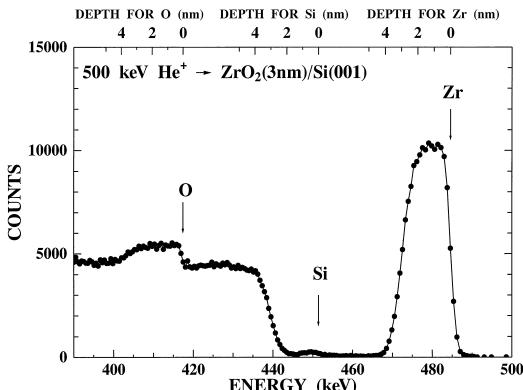


Fig. 4 An example of observed HRBS spectrum for  $\text{ZrO}_2$ /Si(001).

信号は下地のシリコンである。約 2 nm の  $\text{ZrO}_2$  層がシリコンの上に存在するため、シリコンの信号は矢印の位置よりも低いエネルギーから始まっている。450 keV あたりに見えている幅広の小さなピークは、異なった入射角の測定から界面に存在する塩素であることがわかった。また、シリコンの信号に重なって、405 keV から 420 keV にみられる信号は  $\text{ZrO}_2$  中の酸素である。ラザフォード散乱面積は原子番号の 2 乗に比例するため、酸素の信号は Zr に比べて低くなっている。同じ深さのそれぞれの元素の信号強度の比較から、その深さでの組成を決定することできる。Fig. 5 に、このようにして求めた各元素の深さ分布を示した。 $\text{ZrO}_2$  の組成は膜中でほぼ一様で化学量論的な組成になっているが、表面では僅かに酸素が過剰になっていることがわかる。

RBS 法では深さの精度は、エネルギーを深さに変換する際に使用する阻止能の精度による。Ziegler らにより多くの測定値をもとに精度の良い阻止能の半経験式が与えられており<sup>9)</sup>、これを用いれば数%よりも良い精度で深さを決定できる。また、組成の精度は散乱面積の精度に依存するが、わずかな遮蔽効果を無視すれば簡単なラザフォード散乱面積で十分正確に求めることができる。このように RBS 法では元素の深さ分布の絶対測定が可能であるので、SIMS や AES の測定結果の深さや元素濃度の較正にしばしば利用されている。高分解能 RBS 法では、絶対測定に加えて深さ分解能（次節で示すように原子層レベルの分解能が可能である）の点でも SIMS や AES に比べて優れており、測定時間（上記の例では 15 分）が比較的短いことからも幅広い利用が期待できる。

### 3.2 Ge/Si(001) 成長初期過程<sup>10)</sup>

Ge は Si(001) 上に、臨界膜厚が 3 ML の SK モードで

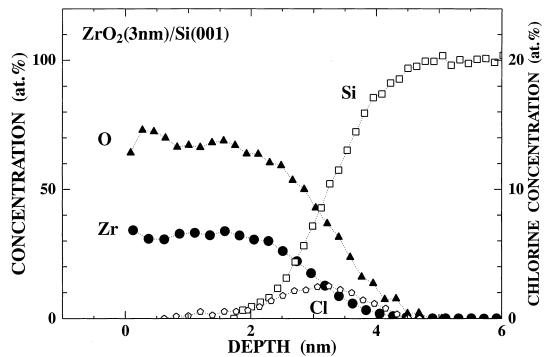


Fig. 5 Depth profiles of Zr, Si and O in the  $\text{ZrO}_2$ /Si(001) derived from the HRBS spectrum shown in Fig. 4.

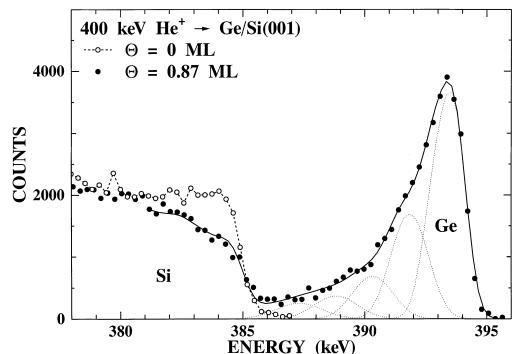


Fig. 6 HRBS spectrum of Ge/Si(001) at a coverage of 0.87 ML. The dashed curves show the contribution of Ge in the individual layers. The open circles show the spectrum of the virgin Si(001).

エピタキシャル成長することが知られている。その際、Ge と Si の界面は相互拡散のほとんど無い、急峻な界面が形成されていると考えられていた。特に Ge の量が 1 ML 以下では表面エネルギーの違いから、Ge は表面第 1 原子層にのみ存在するとされていた。ところが最近のオージェ電子回折 (AED) を用いた研究では、Ge の被覆率が 1 ML の場合にもかなりの量の Ge 原子が第 5 原子層まで存在していることがわかり、各原子層の Ge の量は第 1 層から第 5 層までに大雑把に言って 4:1:1:1:1 の割合で存在していると結論されている<sup>11)</sup>。一方、Ge/Si 相互拡散の第一原理計算も行われてあり<sup>12)</sup>、定性的には AED の結果と一致している。しかしながら、計算された第 2 層以下の Ge の量は AED の結果に比べてずっと少なく、定量性の良い測定が望まれている。ここでは、Ge/Si(001) 成長初期過程を高分解能 RBS 法で観察した結果を紹介する。

Fig. 6 は 500 keV で Si(001) 上に Ge を 1 ML 弱成長させた場合の HRBS スペクトルである。

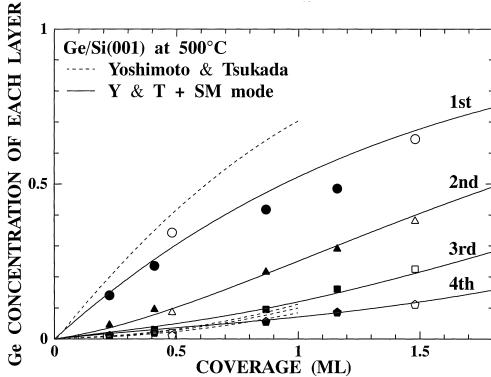


Fig. 7 Observed Ge concentrations in the first four atomic layers. Theoretical results are shown by curves.

せた時の高分解能 RBS スペクトルを示した。比較のため、Ge 成長前の Si(001) 清浄表面の結果も示してある。各原子層に存在する Ge の寄与を分離した結果を点線で示してある。第 1 原子層の Ge が最も多いが、少なくとも第 5 層まで Ge が存在していることがわかる。Fig. 7 に、各原子層に存在する Ge の量が、Ge の成長に伴ってどう変化するかを示した。第 1 層から第 4 層中の Ge の量を丸印、三角形、四角形、五角形で示してある。また、白抜きと黒塗りの記号は別の実験の結果である。比較のため、Yoshimoto と Tsukada による第 1 原理計算の結果を破線で示してある<sup>12)</sup>。実験結果と比べると、第 1 層の Ge が多く第 2 層の Ge が少なくなっている。この違いの原因として、Ge の成長様式がステップフローのような完全な layer-by-layer 成長でないことが考えられる。成長原子の表面拡散が抑えられている場合には、層状成長の 1 種である同時多層成長モード (simultaneous multilayer mode: SM mode) と呼ばれる成長様式が生じることが知られている<sup>13)</sup>。SM モードでは、第 1 層の成長が完了する前に Ge のテラス上に第 2 層の成長が進行するため、Ge が内部に拡散しているように見える。Ge の成長が SM モードであり、Ge 第 1 層と下地 Si の間に理論で予想される相互拡散があるとして、各層の Ge の量を計算した結果を Fig. 7 に実線で示した。高分解能 RBS の結果との一致は良く、このモデルが妥当であることを示している。

### 3.3 Si(001) の初期酸化<sup>14)</sup>

半導体素子の高集積化に伴って、最近では厚さ 1 nm という極薄のゲート酸化膜をもった MOS-FET が試作されており、高品質の極薄酸化膜を作製するために、シリコンの酸化初期過程の理解が不可欠になっている。最近の走査型反射電子顕微鏡による研究から、Si(001) の酸

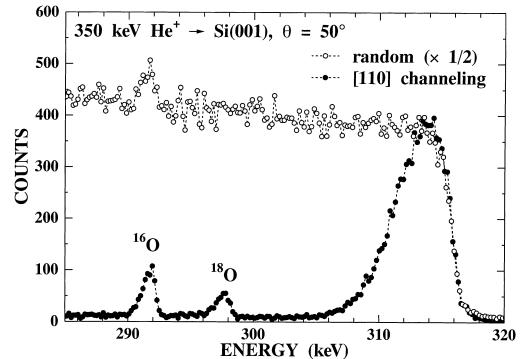


Fig. 8 HRBS spectra of oxidized Si(001) observed under random (open circles) and channeling (closed circles) conditions.

化は 1 層ごとに酸化が進行することがわかっている<sup>15)</sup>。このことは、1 原子層の厚さの SiO<sub>2</sub> 層の形成が可能であることを示唆しているが、第 1 層が酸化した時に酸化層の組成が完全な SiO<sub>2</sub> になっているかどうかはわかっていない。ここでは、酸化初期の酸化層の組成や酸素の分布を高分解能 RBS で調べた結果を紹介する。

Fig. 8 の白丸のスペクトルは、Si(001) を酸素 16 と酸素 18 を使ってわずかに酸化した時の高分解能 RBS スペクトルである。292 keVあたりに酸素 16 のピークが見えているが、シリコンの信号に重なっているため、統計の良いデータを得るのは困難である。一方、黒丸で示したスペクトルは He イオンを [110] 軸方向から入射させ、チャネリング条件で測定した結果である。314 keV あたりの表面ピークを除いてシリコンの信号は減少し、酸素の信号がはっきりとみえる。一般に、RBS 法は軽元素の分析に不向きであるが、この例のようにチャネリングを利用することにより、精度の良い軽元素分析が可能となる場合がある。

Fig. 9 に、酸化初期過程における高分解能 RBS スペクトルの酸素の部分を示した。室温で酸素 16 を使って酸化を進めた結果が Fig. 9 (a) から 9 (c) である。さらに 640 °C に加熱して酸素 18 による酸化を行った結果が Fig. 9 (d) である。酸化初期に酸素が吸着する可能性のある位置 (BB: backbond site, DB: dimer-bridge site, OD: on-dimer site, 2 a: 第 2 層上部, 2 b: 第 2 層下部) を図中に示してある。これらの位置に酸素が存在するとして計算したスペクトルを実験結果と比較した結果、以下のことがわかった。1 室温で十分に酸化させた場合 (Fig. 9 (c)), 酸素の量は  $1.4 \pm 0.2$  ML で飽和し、第 1 層の酸化は完全には終わらず、第 1 層の組成は SiO 的である。2 室温でも酸化が進むと第 2 層が一部酸化する。

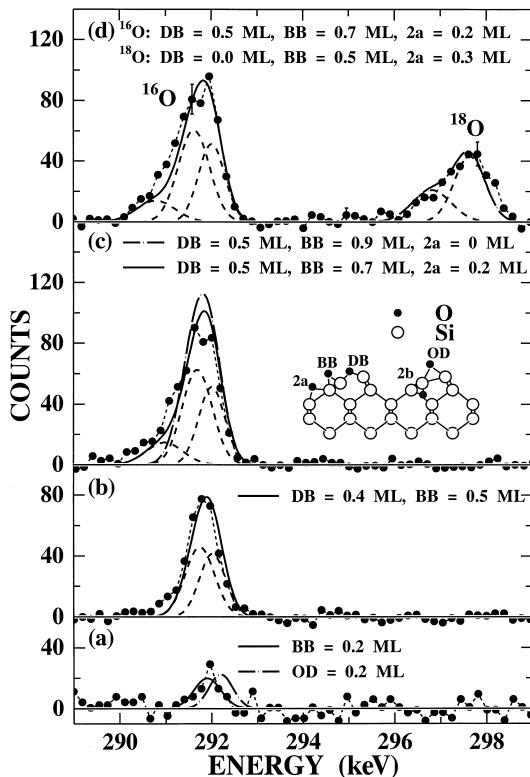


Fig. 9 Oxygen spectra observed at various oxidation stages of Si(001).

3 640 の酸化では先に取り込まれた酸素 16 はほとんど変化せず、新たに取り込まれた酸素 18 は第 1 層と第 2 層の両方に存在する。4 640 の酸化で第 1 層はほぼ  $\text{SiO}_2$  的な組成になる。

#### 3.4 反跳粒子検出法による水素の分析<sup>[6]</sup>

表面・界面で水素が関与する現象は多岐にわたるが、水素は最も分析が難しい元素であり、このことが研究の進展を阻害している場合がしばしば見受けられる。ここでは、高分解能 RBS 装置を使って、入射イオンがはじき出した水素を検出する手法（反跳粒子検出法：ERD）によって、CVD ダイヤモンド表面付近の水素分布をサブ nm の深さ分解能で測定した例を示す。CVD ダイヤモンドは、表面の水素に起因する p 型の表面伝導層が存在することが知られている<sup>[17]</sup>。しかしながら、伝導層発現のメカニズムは未だ解明されておらず、水素の分布を測定することは表面伝導層の解明にとって重要である。

Fig. 10 に、500 keV の  $\text{C}^+$  イオンを CVD ダイヤモンドに入射した際に、表面から放出された水素イオンのエネルギースペクトルを示した。107 keV 付近に表面の水素

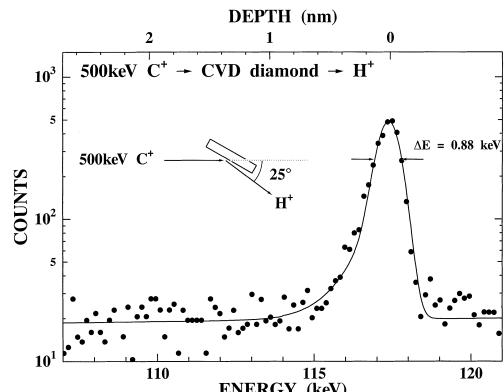


Fig. 10 Energy spectrum of recoiled  $\text{H}^+$  from CVD diamond under irradiation of 500 keV  $\text{C}^+$  ions.

に対応している鋭いピークが見える。ピーク以外の部分は検出器のノイズと同レベルであり、表面付近にのみ水素が存在していることがわかる。図の上部にエネルギーを深さに変換した結果を示してある。水素の表面ピークの幅（約 0.9 keV）は深さ 0.2 nm に相当しており、深さ分解能が 0.2 nm よりも良いことを示している。表面ピークの面積から水素の量を求めるとき  $1.0 \pm 0.3 \text{ ML}$  となり、表面がモノハイドライド構造をとっていることを示唆している。表面ピークの形を良く見ると非対称であり、僅かに低エネルギー側に尾をひいている。これは水素が表面下にわずかながら存在していることを示しており、表面下の水素が浅いアクセプタ準位を形成して表面伝導層が生じるというモデル<sup>[18]</sup>を支持する結果となっている。

## 4. 結論

高分解能 RBS 法に使用するために、コンパクトな磁場型のエネルギー分析器を設計・製作した。作成した分析器は  $\text{He}^+$  ( $\text{He}^{2+}$ ) イオンを最大エネルギー 700 (2800) keV まで分析可能であり、磁場の掃印なしに中心エネルギーの 25 % の範囲のエネルギースペクトルを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 0.3 msr の時に 0.11 % 以下であった。300 ~ 500 keV の  $\text{He}^+$  イオンを用いて、従来型の RBS 法と同程度の測定時間で、エネルギー分解能が 1 衍以上良いスペクトルが得られた。この高分解能 RBS 装置を使った、原子レベルの深さ分解能を持った測定例を紹介した。また、同じ装置を用いた ERD 法により 0.2 nm 程度の深さ分解能で水素の分析が可能であることを示した。

## 文 献

- 1) 例えば L.C. Feldman and J.W. Mayer: "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis" (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- 2) T. Enders, M. Rilli and H.D. Carstanjen: Nucl. Instrum. Methods B **64**, 817 (1992).
- 3) G. Dollinger, T. Faestermann and P. Maier-Komor: Nucl. Instrum. Methods B **64**, 422 (1992).
- 4) W.M. Arnoldbik, W. Wolfswinkel, D.K. Inia, V.G.G. Verleun, S. Lobner, J.A. Reinders, F. Labohm and D.O. Boerma: Nucl. Instrum. Methods B **118**, 567 (1996).
- 5) W.A. Lanford, B. Anderberg, H. Enge and B. Hjorvarsson: Nucl. Instrum. Methods B **136** **138**, 1177 (1998).
- 6) K. Kimura, K. Ohshima and M. Mannami: Appl. Phys. Lett. **64**, 2232 (1994).
- 7) K. Kimura, K. Nakajima and M. Mannami: Nucl. Instrum. Methods B **136** **138**, 1196 (1998).
- 8) J.C. Armstrong, J.V. Mullendore, W.R. Harris and J.B. Marion: Proc. Phys. Soc. **86**, 1283 (1965).
- 9) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark: "The Stopping and Ranges of Ions in Solids" (Pergamon Press, New York, 1985).
- 10) K. Nakajima, A. Konishi and K. Kimura: Phys. Rev. Lett. **83**, 1802 (1999).
- 11) M. Sasaki, T. Abukawa, H.W. Yeom, M. Yamada, S. Suzuki, S. Sato and S. Kono: Appl. Surf. Sci. **82/83**, 387 (1994).
- 12) Y. Yoshimoto and M. Tsukada: Surf. Sci. **423**, 32 (1999).
- 13) C. Argile and G.E. Rhead: Surf. Sci. Rep. **10**, 277 (1989).
- 14) K. Nakajima, Y. Okazaki and K. Kimura: Phys. Rev. B **63** (2001) in press.
- 15) H. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, T. Kawamura and K. Terakura: Phys. Rev. Lett. **80**, 345 (1998).
- 16) K. Kimura, K. Nakajima, S. Yamanaka, M. Hasegawa and H. Okushi: Appl. Phys. Lett. **78**, 1679 (2001).
- 17) M.I. Landstrass and K.V. Ravi: Appl. Phys. Lett. **55**, 975 (1989).
- 18) Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 **31**, L 1718 (1992).