

高エネルギーイオンビームによる薄膜材料の分析

Analysis of Thin Films with High Energy Ion Probe

岡本 昭夫* 笈 芳治** 吉竹 正明*

Akio Okamoto Yoshiharu Kakehi Masaaki Yoshitake

(2000年6月21日 受理)

キーワード：高エネルギーイオンビーム，RBS分析，PIXE分析，積層薄膜，化合物薄膜

1. はじめに

当研究所に設置されている高エネルギーマイクロビーム複合分析装置(株神戸製鋼所製)は、高エネルギーの He または H のイオンビームを試料に照射して種々の分析を行う装置で、入射イオン種と出力信号との組み合わせに応じて、

RBS (ラザフォード後方散乱分光：元素・組成分析，深さ方向分析)

PIXE (粒子線励起X線放出：高感度元素分析)

Channeling (結晶性評価)

ERDA (弾性反跳粒子検出法：表面水素含有量)

の四つの分析機能を持っている。導体・絶縁体を問わず、固体表面から $1\mu\text{m}$ 程度の深さまでの非破壊 (スパッタリングを行わない) 分析が可能である。また、ビームを $\sim 1\mu\text{m}$ まで絞ることができるため、試料の二次電子像を観察しながらの局所分析も可能である。具体的には、元素分析や組成分析、微量元素の検出等ができ、特に、薄膜材料においては、その膜厚もしくは密度の決定、界面における相互拡散等の分析が行える。

このような分析機能を持つ装置を設置している公設研究機関はほとんどなく、依頼分析はもとより、操作方法を習熟していただくことにより、機器開放も行っている。

本報告では、高エネルギーイオンビームを用いた分析手法、特に RBS 法と PIXE 法について紹介し、これらの分析手法が、基板上的薄膜や固体表面の分析にい

かに適しているかについて、本装置を用いて行った 2, 3 の分析例に基づいて述べる。

2. 測定原理

(1) RBS 分析¹⁾

百万電子ボルト (MeV) 程度のエネルギーを持つ軽元素 (H, He) のイオンビームと固体との相互作用は、固体内原子核との弾性散乱および固体中の電子雲との非弾性散乱による入射イオンのエネルギー損失だけで説明され、取り扱いが非常に簡単になる。

具体的には、固体の原子核に弾性散乱で跳ね返された入射 He イオンのエネルギーは、相手の原子核の質量に依存するので、散乱イオンのエネルギースペクトルを測定することにより固体元素の同定ができる。検出対象となる元素は、Li 以上の質量数を持つ元素である。

さらに、試料表面からある深さのところまで散乱されるイオンは、その深さ分の固体内部を通過する時に非弾性衝突によりエネルギーを失うが、このエネルギー損失の大きさにより、イオンが衝突した相手原子の深さ位置がわかるので、元素の深さ方向分布を知ることができる。

(2) PIXE 分析²⁾

固体中では高エネルギーイオンとの相互作用によりたたき出された内殻電子の空席に、より高いエネルギー準位の電子が落ち込む時、いわゆる特性 X 線が放射される。この特性 X 線は原子固有のエネルギースペクトルを持っており、それを調べることで対象元素の同定ができる。また、放射する X 線の強度はその元素

* 材料技術部 薄膜材料グループ

** 材料技術部 超材料グループ

の濃度によって決まるので、標準試料があれば定量分析も可能である。電子ビームをプローブとした同様の分析法の EPMA と比較して、入射粒子の質量が大きいため、分析時にバックグラウンドノイズとなる二次電子の制動放射や原子制動放射が小さく S/N がよくなり、高感度元素分析が行える。分析条件を整えれば、ppm 以下の微量元素の検出が可能である。本装置の X 線検出には、エネルギー分散型 (EDX) の検出器が用いられており、Na 以上の元素が検出できる。

表 1 に以下の分析に用いた主な分析条件を示す。

表 1 主な分析条件

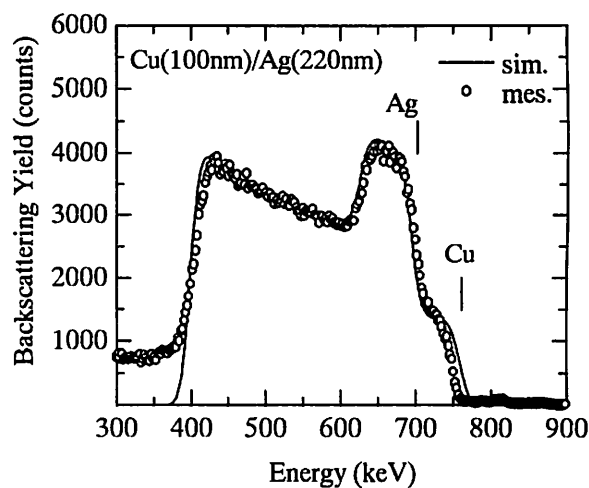
イオン種	He ⁺ , H ⁺
加速エネルギー	950keV
照射電荷量	500~1000nC
ビーム径	1mmφ

3. 分析事例

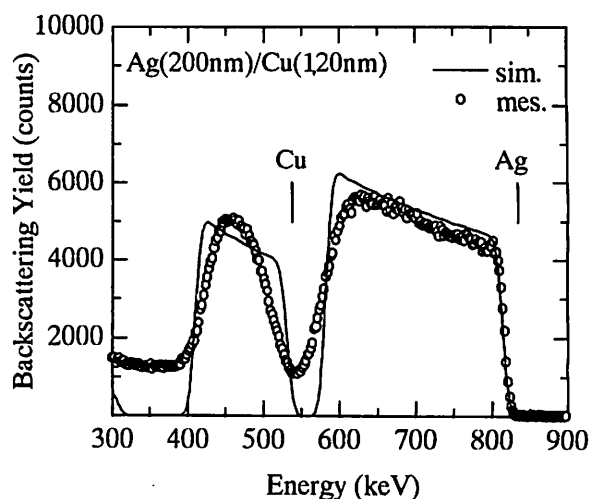
(1) 積層薄膜の RBS 分析 (深さ分析)

図 1 に Ag と Cu の積層薄膜の分析結果を示す。RBS 分析の場合、横軸は後方散乱イオンのエネルギーを表し、縦軸は収率を表す。○ (mes.) は実際の測定データを示し、— (sim.) は図中の膜厚構成でシミュレーションした場合の結果である。(a)は、上層から Cu/Ag/基板という構成、(b)は、上層から Ag/Cu/基板という構成のものである。単層の Ag, Cu の場合、質量数は Ag>Cu なので、後方散乱イオンのエネルギーは、Ag によって散乱されたものが高エネルギー (833keV) 位置になり、Cu によるものはそれより低いエネルギー (761keV) 位置となる。(a)では上層の Cu からのプロファイルの上に、下層の Ag からのプロファイルが重なりあって図のようなプロファイルになっている。これは、Cu 薄膜中を通過した He 原子がエネルギー損失を受けた後、Ag によって散乱されているので、Ag の検出位置が表面にある Cu よりも低エネルギー側に現れるからである。(b)では、質量数の大きい Ag が上層にあるためスペクトルに (a) のような重なりが起らず独立に検出される。それぞれの図中の膜厚は、シミュレーションにより決定した値で、積層薄膜の下層についても非破壊で膜厚の推定ができることがわかる。また、(b)については、シミュレーションプロファイルとの相違から、Ag/Cu 界面で相互拡散が起っていることもわかる。

単層薄膜の場合でも、基板材料が軽元素で、分析対象薄膜がそれより重い元素である方がプロファイルの重なりが少ない正確な分析が行えることになる。



(a) Cu/Ag/基板



(b) Ag/Cu/基板

図 1 積層薄膜の RBS 測定とシミュレーション結果

(2) 化合物薄膜の RBS 分析 (組成比決定)

化合物薄膜の場合には、構成元素のそれぞれについて、独立な事象として考えられるので、膜密度と膜厚が判明していれば、組成比を決定できる。図 2 は、RBS 測定により、Si 基板上的 Si_xN_y 薄膜の組成比を決定した例である。実測膜厚 120nm、密度 3.1g/cm³ を既知として組成比のみを変化させてシミュレーションを行い、図のように測定結果と一致させることにより組成比を決定できる。また、上記の例とは逆に、測定に先立って、膜構成のシミュレーションを行うことにより、測定プロファイルの予測ができる。つまり、実際に分析を行う前に、予想される組成もしくは膜構成についてシミュレーションすることにより、必要とする情報が得られるかどうかの判断ができる。

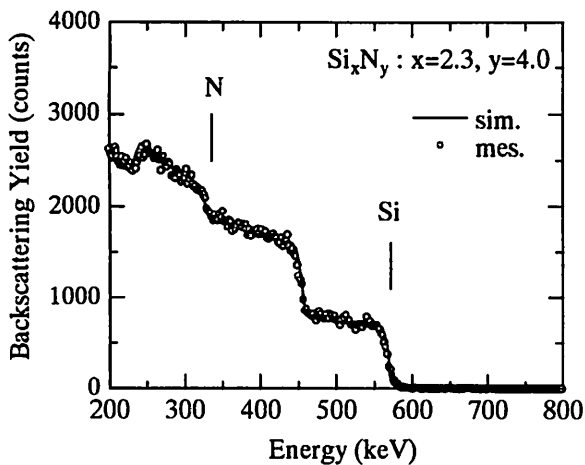


図2 化合物薄膜のRBS測定とシミュレーション結果(窒化珪素の組成比の決定)

(3) 基板材料のPIXE分析(構成元素同定)

図3に薄膜作製によく用いられる基板の分析結果を示す。PIXE分析の場合、横軸は放射される特性X線のエネルギーを表し、縦軸はその収量に相当する。Si基板(図中Si wafer)と石英ガラス(図中quartz glass)の結果からはSiのみ検出されていることがわかる。しかし、#7059無アルカリガラス基板(図中#7059 glass)からは、主成分のSiO₂以外に含まれているBaOのBa、Al₂O₃のAl、CaOのCaが検出されている。このように、半導体であるSiはもとより、絶縁体であるガラス基板等もチャージアップの影響もなく分析可能である。

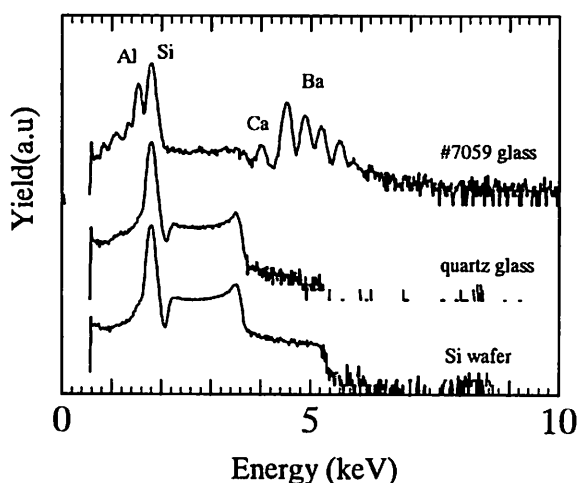


図3 薄膜作製に用いられる主な基板材料のPIXE分析結果

図4には上述の#7059無アルカリガラス基板上にスパッタ法で成膜したAu薄膜(~300nm)の分析結果を示す。図3との比較から、Al, Si, Ba信号は基板材料からの信号であることがわかるが、薄膜中の不純物検出にとっては紛らわしい結果となる。PIXE分析には、入射イオンの固体中でのエネルギーロスが無視できるような厚さの薄膜試料が好ましいのであるが、薄膜材料が基板なしで独立に存在し得ない以上、基板からの信号は少ない方が良く考えられる。つまり、単元素のSi基板やC基板を用いる方が好ましい。

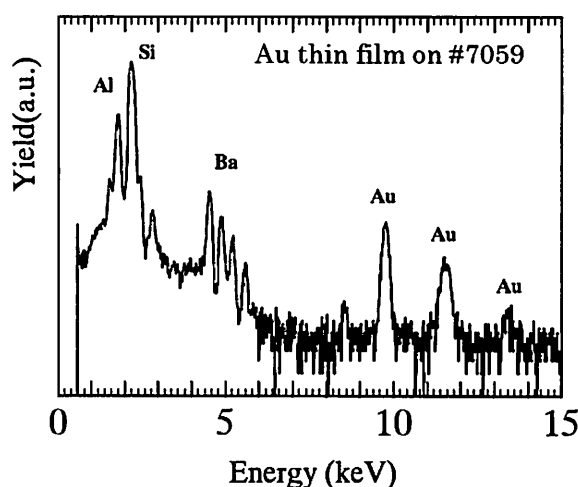


図4 #7059ガラス基板上のAu薄膜のPIXE分析結果

(4) 薄膜及びガラス表面の極微量不純物分析

熱処理により電気特性の劣化が認められたPt薄膜のPIXE分析結果を図5に示す。劣化の認められたPt薄膜のプロファイルはSample A, Bで示し、リファレンスとしてバルクPt(Pt ref.)と石英基板(Quartz sub.)の測定結果も示してある。Sample A, BにはバルクPtと石英基板に見られるピーク以外のピークが認められ(*:1.0keV, +:3.7keV)、これらは、それぞれ、NaとCaのピークと同定でき、何らかの過程でNa, Caが膜中に混入した可能性があると考えられる。

図6は、プラズマで処理された石英基板の極微量元素をPIXE法により検出した例である。Sampleは目視では全く異常が認められなかった。図中Al, Siはリファレンスとしてピーク位置の確認のため単体を測定したもので、Sub.は、処理をしていない石英基板

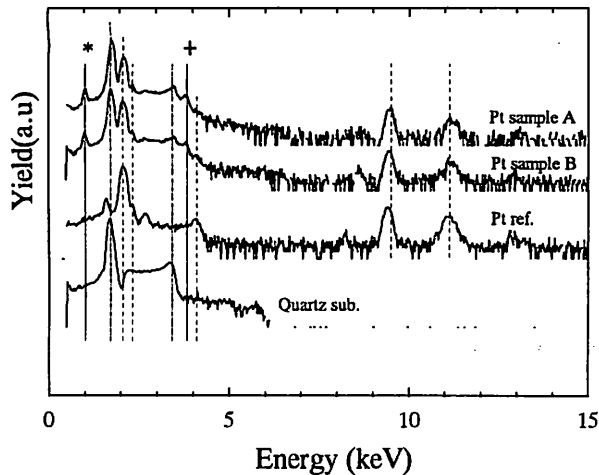


図5 PIXE法によるPt薄膜中の不純物分析結果

を測定した結果である。Sampleの測定結果より、基板に含まれるSiとともに、Al位置にもピークが観測され、基板にAlが存在していることがわかる。このことから、Al製の基板ホルダーがプラズマに晒されることによって、基板に極微量Alが堆積していたことが判明した。

4. まとめ

高エネルギーイオンビームを用いた分析手法を薄膜材料及び固体表面に応用した場合について述べた。

RBS法の場合、薄膜の厚さが、帯状に広がったエネルギースペクトルの幅に対応し、元素の違いはスペクトルの位置の違いとして現れるので、多層薄膜や積層構造の場合でも、一回の照射だけで深さ方向の情報が得られる利点がある。つまり、他の手法による深さ方向分析のようなスパッタエッチングの必要もなく、非破壊で比較的短時間に分析することが可能となる。

本装置の場合は、950keVの入射エネルギーを用いているので、表面から約1 μ mの深さまでの分析が可能である。対象元素はLi以上で、基本的には基板材

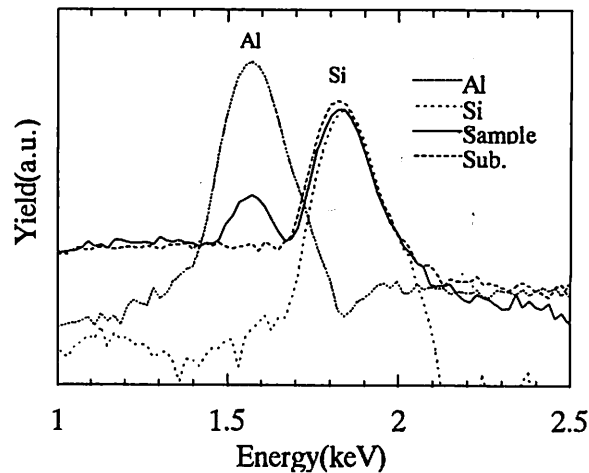


図6 PIXE法による石英基板上的極微量Alの検出

料(母材)の種類は問わない。即ち、高エネルギーイオン照射のためチャージアップの問題もほとんどないので、導電体から絶縁体材料にいたるまで、幅広く利用できる。また、分析対象となる薄膜の構成が既知の場合には、シミュレーションにより、必要とする情報が実際の分析で得られるかどうかの判断もできる。

PIXE法の場合は、上述のRBS法と同じ特長の他、非常に高感度なので、薄膜・表面の不純物検出に対して、有効な分析手法であることがわかる。

以上のように、高エネルギーイオンビームを用いる分析手法は、今後ますます、いろいろな分野における表面層分析への応用が広がると考えられる。

参考文献

- 1) Wei-Kan Chu, James W. Mayer and Marc-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978)
- 2) S. A. E. Johansson and J. L. Campbell, *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, John Wiley & Sons, (1998)