

高エネルギーイオンによる薄膜および表面の研究



研究ノート

尾浦 憲治郎*

1. はじめに

近年、工学の色々な分野において益々さかんになりつつある薄膜材料や材料表面の研究を進めるうえで、その組成、結晶性、原子構造などに関する知見は、基本的に重要なものの一つである。高エネルギーイオン散乱法は、これらの研究において種々の特長を持ち、有力な手法の一つとなっている。すなわち、非破壊で組成の深さ分布が得られる、結晶性の良し悪しがわかる、定量性にすぐれる、表面数原子層内の原子変位を0.01nmの精度で決定できる、他の手段では困難な水素の定量ができる等である。

この手法は、薄膜・表面の研究に幅広く利用できるが、ここでは、新しい試みも含め、最近筆者らが行っている研究のうちから、2つの研究例すなわち、高温超伝導薄膜の組成と結晶性の評価および、半導体表面水素の定量について述べることにする。

紙面の都合で実験原理および装置については省略するが、一口でいえば、数MeVに加速された高エネルギーイオンを試料に入射させ、散乱あるいは反跳された粒子を、シリコン表面障壁型検出器で検出し、多重波高分析器によりエネルギー分析を行うものである。

2. 高温超伝導薄膜の組成分布と結晶性^{2,3)}

薄膜への応用例として、MgO基板上に成膜された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導膜をとりあげる。図1は膜に垂直な方向から4.5MeVのヘリウムイオンを入射させ、 170° 方向に後方散乱されたイオンのエネルギー分布測定例である。エネルギーの

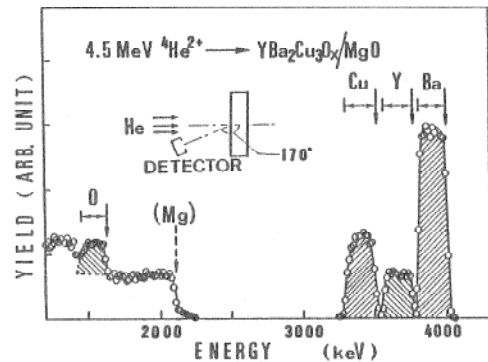


図1 MgO (100)基板上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜試料の高エネルギー He^+ イオン後方散乱スペクトル (He^+ イオンエネルギー4.5MeV, 散乱角 170°)

高い順に、Ba, Y, Cu各元素からの信号が分離して得られる。それぞれの信号に対して横軸のエネルギー尺度は、膜厚の尺度に換算でき、この試料の膜厚は350nmである。このスペクトルから薄膜の任意の深さにおける組成が決定できる。残る元素であるOによる信号は、図1の測定条件では基板Mgの信号に重畳する形で出現しており、Oの組成分布を求めるため2つの信号を分離する必要があるが、その際に測定精度が低下するのが避けられない。特に、Oのような軽元素の場合には散乱収量が小さいので特に困難となる。この困難を克服するため、8MeV附近での He^+ の共鳴散乱等が提案されているが、サイクロトロン等の設備が必要である。そこで筆者らは、個々の試料に適した条件で測定することにより、小型イオン加速器でもOの定量が可能なることを明らかにした。すなわち、この試料に対しては、 He^+ イオンのエネルギーを2.4MeVに下げ、散乱角を 120° に選ぶと膜中のO信号を図2で示したように単独に抽出できるので、組成の決定精度は向上する。このようにして、図1, 2から組成の深さ分析ができる。例えば、表面から50nmの深さではY:Ba:Cu:O=1:2.04:3.24:7.42であった。組成の精度は、

*尾浦憲治郎 (Kenjiro OURA), 大阪大学工学部, 情報システム工学科, 助教授, 工学博士, 薄膜・表面物理

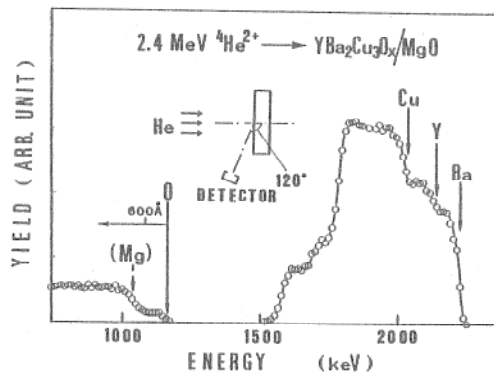


図2 図1と同一試料を測定条件を変えて測定したスペクトル
(He^+ イオンエネルギー2.4MeV, 散乱角 120°)

Y, Ba, Cuについては $\pm 2\%$, Oについては $\pm 5\%$ 程度である。Oの組成が7より大きい事は若干奇異に感じられるが、別の試料については7より小さい場合もあるので、図1, 2の試料については現実にOが過剰にあったと筆者らは考えている。

このような組成分布の他に膜の結晶性の評価も同じ方法でできる。図3は、 He^+ イオンの入射方向を 0.1° づつ変化させながらその都度、前述の後方散乱スペクトルを測定して得られた散乱収量の入射角依存性、いわゆるチャネリングディップ曲線を示している。結晶が完全である場合には、入射角 0° での散乱収率は3~5%程度の最小値を示すことが理論的に導かれ、結晶性の低下に伴ってこの最小収量が大きくなる。

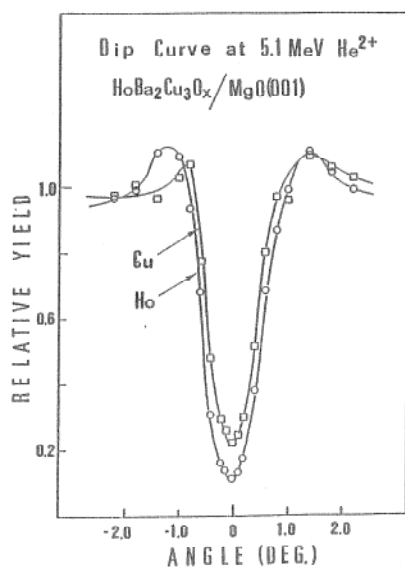


図3 $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜の結晶性評価のためのチャネリングディップ曲線
(He^+ イオンエネルギー 5.1MeV)

このようなチャネリングの実験においては、最小収量により結晶性の程度が判定される。図3に示したMgO基板上的の $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜試料では、Hoに対する最小収量は10%程度で、薄膜試料に対するものとしては世界的に見てもかなり秀れたものに入る。なお、高速イオンのチャネリング現象を利用して結晶性の評価を行う手法の特長は、構成元素毎の、しかも任意の深さにおける結晶性を1回の測定によりできる点にある。例えば、図3に示した試料については、Oの配列状態(結晶性)は金属元素よりも相当悪いこと、或いは、基板との界面での結晶性が悪いが膜の成長と共に急速に結晶性が良くなること等が明らかになっている。後者の事実は、MgOと $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 結晶の格子定数の差が8%もあることを考えると十分あり得ることであろう。

3. 半導体表面水素の定量^{4,5)}

水素は最も簡単な元素であるが、固体表面に存在する場合には最も検出困難な元素でもある。表面分析の標準的手法であるオージェ電子分光や光電子分光法が原理的に無力であることは明らかである。高エネルギーイオンはこのような場合にも威力を発揮し、特に存在量の絶対値を決定できる点ではほとんど唯一の手法となる。同じ高エネルギーイオンを用いる方法として、従来から共鳴核反応法が提案されていたが、筆者らは、これとは別に弾性反跳粒子法による高感度測定に初めて成功した。この方法の利点は、測定に必要なイオン照射量を少なくできることであり、このため、表面を破壊せずに水素量を決定できるようになった。原理は極めて簡単で、数MeVのイオンを試料に入射させ、このイオンとの弾性衝突により前方に反跳された水素原子の数を直接計数することである。図4は、Si(100)清浄表面を原子状Hに露出した際の、露出量と吸着H原子数との関係を測定したもので入射ビームは6MeVの F^+ イオンを用いている。縦軸は、左側にH原子密度の単位で、右側には基板Si(100)面のSi原子密度で規格化した単位(モノレイヤー)でそれぞれ示している。この結果から、Si(100)表面への原子状H吸着は最初の1原子層(モノレイヤー)までは速やかに起るが、

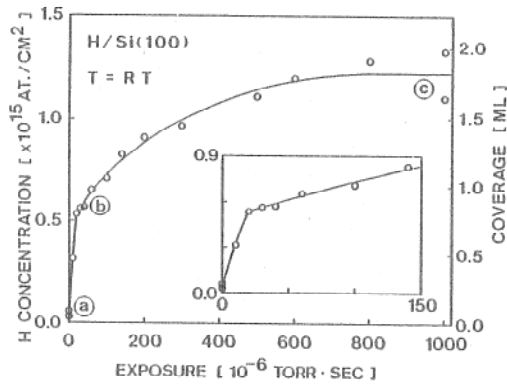


図4 Si(100)清浄表面への原子状H吸着量絶対値の決定
(F⁺イオンエネルギー 6MeV)

これを越えると急に遅くなり、最終的には1.85 ± 0.18モノレイヤーで飽和することがわかる。高エネルギーイオンの測定と同時に、表面の周期配列構造を低速電子回折で調べると、1モノレイヤーのH吸着では清浄面と同じ2×1構造、飽和吸着状態では1×1のバルク構造であることが確認された。これらの結果は、従来からこの系に対して暗黙のうちに認められていたモデルを初めて実証したものである。同様の実験はSi(111)-7×7清浄表面についても行い、興味深い結果を得ている。さらにこの手法を応用して、Si(111)基板上での金属膜のエピタキシャル成長過程がHの前吸着により大きく変ることを用いて、金属/Si界面形成初期過程を制御できること等も見出している。

以上のような超高真空中でのその場測定に限らず、実用試料の研究にもこの方法は適用できる。例えば、最近、Si LSIプロセス低温化の有力な表面処理法として注目されている、HF

処理H終端表面の残存H量の決定、或いは、各種薄膜中に多かれ少なかれ含まれているH含有量の決定とその深さ分析等にも利用できる。

4. おわりに

高エネルギーイオンを用いた筆者らの研究から、薄膜及び表面への応用例を2つ紹介した。この他、金属/半導体界面形成過程の構造観察、MeVイオン注入による改質、粒子励起X線分析による多元素微量成分分析等の研究も進めているが紙面の都合で触れられなかった。

謝 辞

ここで述べた研究は、旧電子ビーム研究施設 堀輝雄教授（現大阪大学名誉教授、大阪工大教授）を代表者として工学部に設置された、文部省特別設備「イオンビーム表面解析装置」により実施されたものである。同名誉教授をはじめ共同研究者の方々に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 尾浦憲治郎, 科学と工業 62, 201 (1988).
- 2) M. Watamori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 28, 346 (1989).
- 3) M. Watamori et al., Jpn. J. Appl. Phys. 29, No. 2 (1990).
- 4) K. Oura et al., Nucl. Instr. & Meth. B45, 199 (1990).
- 5) K. Oura et al., Phys. Rev. B41, 1200 (1990)