

第 5 章

ラザフォード後方散乱法の原理とスペクトル解析法

5.1 RBS 法の概要

MeV 級に加速されたイオンを物質へ照射すると、まれに標的原子核に近接衝突したイオンが静電反発力により後方散乱される現象が起こる。ラザフォード散乱は、歴史的には 20 世紀初頭に行われたラザフォードらによるアルファ線と Au 原子の散乱現象の観察により原子模型を決定した実験に遡るが、1960 年代になりイオン加速器が普及するにつれ物質の構造解析法として確立した。RBS 法で用いられる MeV 級の軽イオンと固体中の原子との後方散乱は、非遮蔽型クーロン相互作用による散乱で記述できると同時に、de Broglie 波長がフェムトメートル程度と原子サイズに比べ十分に小さいことから、散乱現象を古典的な粒子描像で記述することができる。このことから、散乱の物理的過程を解析的に厳密に取り扱うことができ、ほぼ非破壊で物質中の構造や組成分布を調べられる最も定量性の高い分析手法である。

RBS 法では、加速器で生成された単色エネルギーのイオン（通常 He イオン）を分析試料に入射し、物質中でラザフォード散乱された一次イオンのエネルギーと散乱イオンの数を固体半導体検出器で分析・収集し、散乱後のエネルギーと散乱収量の関係を取得する。これを RBS スペクトルと呼ぶ。RBS スペクトルにおける散乱後のエネルギーを分析することにより、イオンがどの深さで何の原子によって散乱されたのかという情報を得ることができる。また散乱収量から、固体中に含まれる原子密度を知ることができる。したがって、RBS 法ではイオンが侵入できる深さまでの元素組成の深さ分布を絶対定量可能である。また、イオンビームを結晶軸に沿って入射することにより(例えば[001]軸や[111]軸など)、結晶性についても評価することができる。分析手法の詳細を以下の章で示す[1]。

5.2 元素同定 —弾性散乱因子と質量分解能—

入射イオンと標的原子核のクーロン衝突による運動エネルギー変化は、以下の運動量保存則とエネルギー保存則から導き出すことができる。図 5.1 に示すように、まず入射イオンの質量数を M_1 、標的原子核の質量数を M_2 、入射イオンの

速度を v 、散乱後の速度をそれぞれ v_1, v_2 、散乱角と反跳角をそれぞれ θ, ϕ とすると、運動量保存則とエネルギー保存則は

$$M_1 v = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad (1)$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta - M_2 v_2 \sin \phi \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} M_1 v^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (3)$$

と表される。

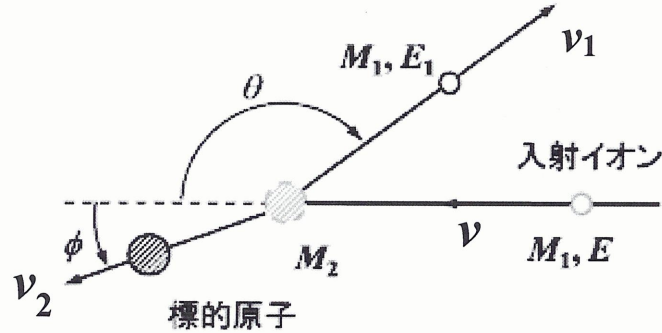


図 5.1 イオンと標的原子との衝突の模式図

これらの関係を v_1 について解くと、

$$\frac{v_1}{v} = \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \quad (4)$$

となる。 E_0 を入射エネルギー、 E を散乱後のエネルギーとすると、 $M_1 < M_2$ のときは、+の根号を取り、

$$K \equiv \frac{E}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (5)$$

一方、 $M_1 > M_2$ のときは、二価関数

$$K \equiv \frac{E}{E_0} = \left(\frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (6)$$

となる。ここで+符号は遠隔衝突、-符号は近接衝突に対応する。この散乱前後のエネルギー比(K)を運動学的散乱因子(Kinematic factor)と呼ぶ。これより、媒質中におけるエネルギー損失が無視できる条件ならば、散乱後のエネルギーは標的原子の質量数によって決定されることが分かる。ここで、入射イオンの質量数と散乱角(検出器を設置した角度)は、当然実験上予め決められている。

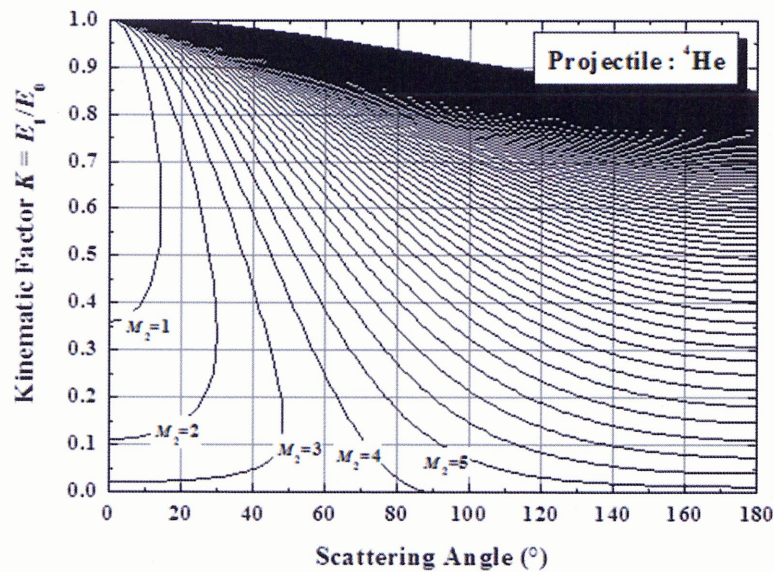


図 5.2 ${}^4\text{He}$ イオンと様々な質量の標的に対する K-factor の散乱角依存性

図 5.2 に He イオンと様々な標的原子との衝突における K-factor の散乱角依存性を示す。各線は、 M_2 を 1 ずつ増やしたものである。この図から、標的原子の質量比 M_1/M_2 が小さいほど、K-factor は 1 に近づき、散乱後のエネルギーが高くなると同時に K-factor の標的原子質量依存性が小さくなることが分かる。つまり、入射イオンに比べ、質量数が大きな標的原子に散乱されたイオンは、高いエネルギーで散乱される。さらに質量数の大きな複数の標的原子による散乱では、それらの散乱エネルギーの差は小さくなり、質量分解が難しくなることを意味する。つまり、入射イオンの質量 M_1 を標的原子の質量 M_2 に近づけることにより、質量分解能は向上する。一方、検出器の角度も後方散乱寄り (180° 側) に設置することにより、質量分解能を向上できることが分かる。したがって、分析に必要な質量分解能を得るためには、適切な入射イオン種と実験の幾何学的配置を考える必要がある。

以上より、RBS スペクトルに示される散乱後のエネルギーを K-factor と比較することにより、未知の試料がどのような質量数の原子から構成されているか特定することが可能である。これを RBS による元素同定という。図 5.3 に軽い元素でできた基板上に ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{39}\text{K}$, ${}^{56}\text{Fe}$, ${}^{75}\text{As}$, ${}^{197}\text{Au}$ が $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ 蒸着された試料に対して適当な条件で測定したときの RBS スペクトルの例を示す。なお横軸のチャンネル表示は、散乱イオンのエネルギーに対応する。このスペクトルから、質量の大きい ${}^{197}\text{Au}$ からの散乱成分は高エネルギー側に現れ、質量の小さい ${}^{28}\text{Si}$ からの成分は低エネルギー側に確認される。

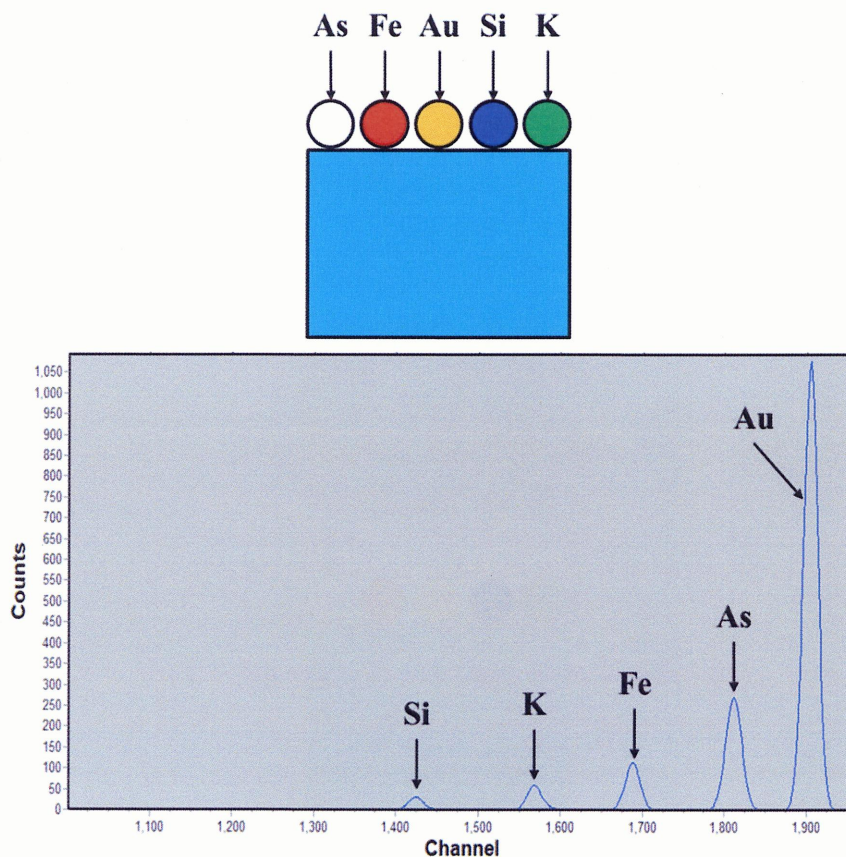


図 5.3 十分に軽い元素でできた基板の上に Si, K, Fe, As, Au が $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ 蒸着された試料に対する RBS スペクトル例(横軸の channel はエネルギーに対応)

5.3 原子の絶対定量 — 散乱断面積と散乱収率 —

MeV 級に加速されたイオン(ここでは He イオンとする)と、標的原子の衝突は古典力学にしたがって完全に記述することができる。例えば、2 MeV のエネルギーを持つ He イオンの速度は、ボーア速度 ($\hbar/ma_0 = 2.188 \times 10^8 \text{ cm/s}$) に比べると十分に速い。したがって、内殻電子による原子核電荷の遮蔽効果は無視することができる。また後方散乱時の最近接距離は、0.01 pm オーダとなり、K 殻電子の半径($\sim a_0/Z$)よりも十分に内側で衝突する(ここで a_0 は Bohr 半径 $\sim 50 \text{ pm}$)。つまり、非遮蔽のクーロンポテンシャルによる散乱で記述が可能である。したがって、定量分析上不確定な要素が限りなくゼロに近い厳密な解析ができるのが RBS 法の最大の特徴である。

図 5.3 に示すように、同量の原子が表面に存在する場合でも標的原子の原子番号によって散乱収率が異なることが分かる。これは、散乱の断面積が原子番号によって異なるからである。非遮蔽型のクーロン中心力による 2 体の散乱現象は、

古典力学における問題として解析的に厳密に解くことができる。

まず、実験室系における入射イオンと標的原子の質量を M_1, M_2 、位置ベクトルを $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t)$ とする。相互作用ポテンシャルを $U(r)$ とすると、運動方程式は

$$M_1 \ddot{\vec{r}}_1(t) = -\nabla_1 U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (7)$$

$$M_2 \ddot{\vec{r}}_2(t) = -\nabla_2 U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (8)$$

となる。中心力相互作用(内力)のみ働く系では、相対運動と重心の運動(等速直線運動)に分離し、1 体問題に帰着させることができる。図 5.4 に示すように、重心の位置ベクトルと相対ベクトルを導入すると、

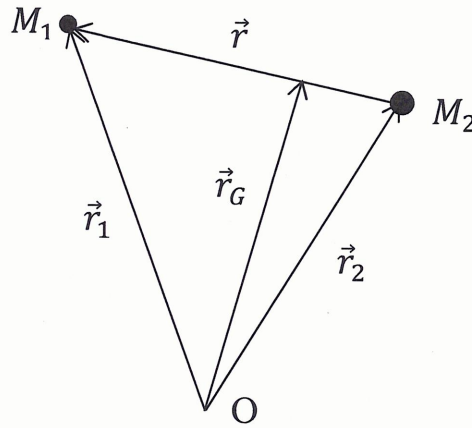


図 5.4 2 体の質点系の位置ベクトルと重心の関係

実験室系での粒子の位置ベクトルは

$$\vec{r}_1(t) = \vec{r}_G(t) + \frac{M_2}{M_1 + M_2} \vec{r}(t) \quad (9)$$

$$\vec{r}_2(t) = \vec{r}_G(t) - \frac{M_1}{M_1 + M_2} \vec{r}(t) \quad (10)$$

重心の座標は、

$$\vec{r}_G(t) = \frac{M_1 \vec{r}_1(t) + M_2 \vec{r}_2(t)}{M_1 + M_2} \quad (11)$$

重心座標の両辺を時間で微分すると、運動量保存則から重心の速度 $\dot{\vec{r}}_G(t)$ は一定となることが分かる。したがって、重心に乗った観測者(重心系)から運動を眺めることにより、 $\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t)$ の運動は相対ベクトル $\vec{r}(t) = \vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)$ で示される 1 体問題に帰着させることができる。式(9)を時間で 2 回微分し(7)を代入すると、

重心慣性系での運動方程式

$$\mu \ddot{\vec{r}}(t) = -\nabla U(r) \quad (12)$$

$$\mu \equiv \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (13)$$

が得られる。ここで、 μ を換算質量という。非遮蔽型クーロンポテンシャルは、入射イオンと標的原子の原子番号をそれぞれ Z_1 、 Z_2 とすると

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (14)$$

となることから、運動が解析的に求まる。

まず図 5.5 に示すような質量中心系における散乱を考える。これは (r, ϕ) に関する極座標系であり、相対ベクトル \vec{r} の原点(すなわち標的原子)から見た散乱の様子を示したものになる。

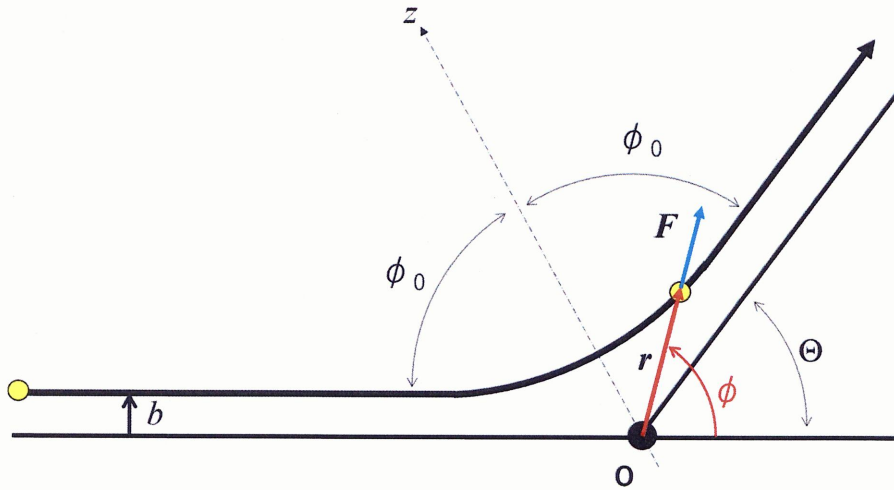


図 5.5 ラザフォード散乱の模式図。散乱核は原点 O にあり、衝突径数を b 、入射イオンの位置は相対ベクトル \vec{r} で表される。

力は中心力であるので、散乱における運動量変化の大きさ Δp は、力の動径方向成分を時間積分することによって得ることができ、

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{\infty} F \cos \phi(t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \cos \phi(t) dt \quad (15)$$

と書ける。次に質量中心に関する角運動量保存則から、

$$\mu r^2 \dot{\phi}(t) = \mu v b \quad (16)$$

が成り立つ。(16)を(15)へ代入して t から ϕ への変数変換し積分すると、

$$\Delta p = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} \int_{-\phi_0}^{\phi_0} \cos \phi(t) dt = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{vb} 2 \sin \phi_0 \quad (17)$$

が得られる。 θ を重心系での散乱角とすると、散乱の幾何学的関係から散乱前後の運動量変化は、

$$\Delta p = 2\mu v \sin \frac{\theta}{2} \quad (18)$$

となるので、幾何学的関係

$$2\phi_0 + \theta = 2\pi \quad (19)$$

を用いて(17)と(18)を整理すると、最終的に衝突径数 b と散乱角 θ の関係が得られる。

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\mu v^2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (20)$$

この関係から、ある衝突径数 b で衝突したイオンは必ず散乱角 θ に散乱されることが分かる

式(20)より、例えば 2 MeV の He と Au との衝突により 170°以上の散乱イベントを起こすには、衝突径数 5×10^{-13} cm 以内に入射イオンが入ってこないといけないことになる。以下に示す式(22)または(24)式により断面積を計算すると、 2×10^{-25} cm² となり非常に稀なイベントであることが分かる。

図 5.6 に 1 MeV の He イオンを C, Si, Ag, Au に入射したときの散乱・反跳軌道を運動方程式(7),(8)或いは(12)を数值的に解くことによって描いたものを示す。イオンは左から入射し、標的原子は最初は原点にある。また時間刻みを十分細かく 1×10^{-20} sec、最小の衝突径数は 2×10^{-12} cm とし 2×10^{-11} cm 刻みで計算した。図 5.6 から、大角後方散乱を起こすには、かなり小さい衝突径数で衝突する必要があることが分かると同時に、原子番号に依存した後方散乱現象と衝突径数の関係が視覚的に確認できる。

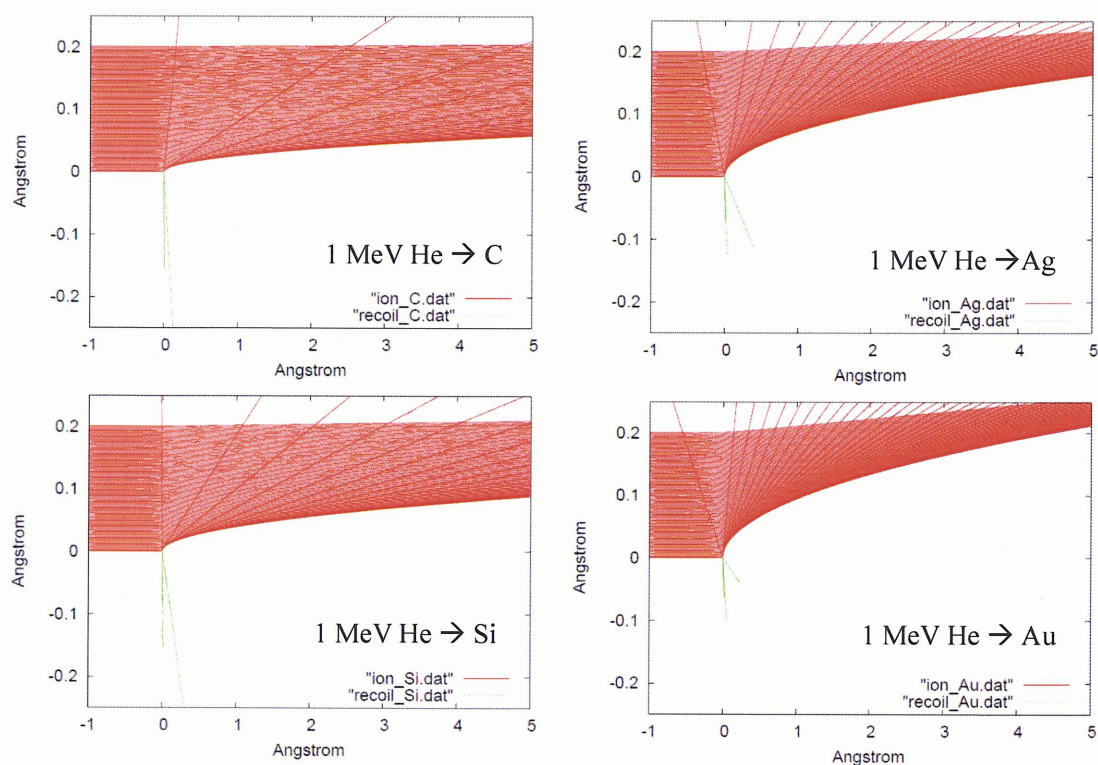


図 5.6 運動方程式を数値的に解いて得られた 1 MeV の He イオンを C, Si, Ag, Au に入射したときの散乱(赤線)・反跳軌道(緑線)。なお標的原子は最初原点に置いた。

一方、図 5.7 に示すように散乱の微分断面積は単位立体角に散乱される散乱断面積であるので、以下の式で定義される。

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right) = \frac{2\pi b db}{2\pi \sin\theta |d\theta|} \quad (21)$$

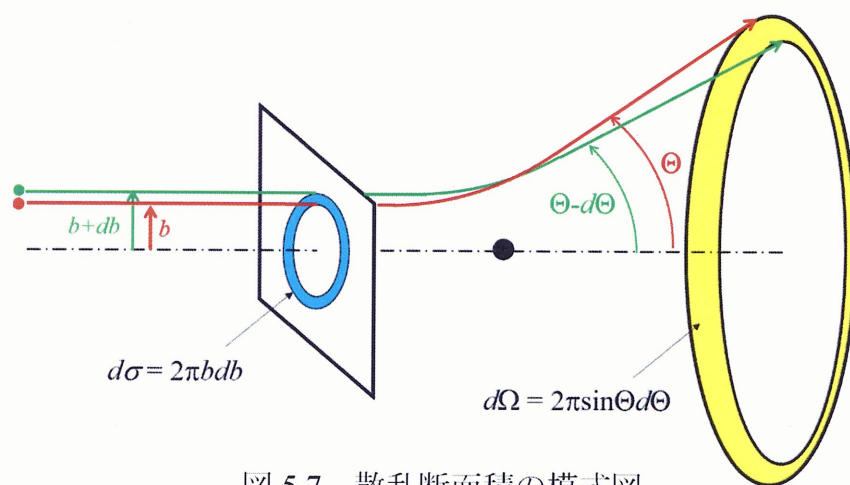


図 5.7 散乱断面積の模式図

(20)を(21)へ代入すると、重心系における散乱の微分断面積が求まる。

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)_{CM} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_c}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} \quad (22)$$

ここで、 $E_c \equiv \mu v^2/2$ とした。さらに重心系の散乱角 θ と実験室系の散乱角 θ の関係

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta + M_1/M_2} \quad (23)$$

より、実験室系での微分断面積は、

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)_{Lab} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{(\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin\theta)^2} + \cos\theta)^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin\theta)^2}} \quad (24)$$

となる (実験室系での入射エネルギー: E_0)。したがって散乱断面積は、入射イオンと標的原子の原子番号の 2 乗に比例し、入射エネルギーの 2 乗に反比例することが分かる。したがって、 Z 番号の大きな標的ほど著しく検出感度が上がる。

よって、後方散乱スペクトルで観測される散乱収量 Y は、入射イオン数 Q 、検出器の立体角 Ω 、標的原子の数密度 N (cm^{-3})、標的原子の厚さ x (cm) とすると、

$$Y = Q \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \Omega N x \quad (25)$$

と表される。ここで、入射イオン数 Q は試料電流量を積算することにより正確に求められる。また検出器の立体角 Ω は検出器の有感部分の面積と設置距離により決まる。微分断面積は、式(24)から解析的に求めることができるので、散乱収量 Y を実験的に計測することにより、標的原子の面密度 Nx (cm^{-2}) を定量できる。標的の原子数密度が既知であれば、厚さの情報に換算可能である。前節で示したように散乱の微分断面積自体は 10^{-24} cm^2 程度と非常に小さいが、立体角 10^{-3} sr の検出器をセットし、10 nA 程度のビーム電流量で 1000 s くらいの測定により、原子表面密度 10^{15} cm^{-2} 程度の定量分析は検出可能であることが分かる。ちなみにこのときの散乱収量 Y は 63 counts となる。

5.4 元素深さ分析 — 阻止能と深さ分解能 —

イオンビームが物質中を進む際、標的原子との相互作用により運動エネルギーの損失が起こる。この損失過程には、核との弾性衝突によるエネルギー損失と電子励起・電離による非弾性衝突によるエネルギー損失に分けられる。前者は、主に低エネルギー領域で顕著に現れる連続的な小角弾性散乱(衝突カスケード)に起因する。一方、100 keV/u 以上のエネルギーのイオンは、前節でも示したよ

うに原子核への近接衝突の確率は皆無になり、ほとんどのイオンが原子核により散乱されずに前方に進む。したがって、原子核との弾性衝突に比べ後者の電子的非弾性衝突の寄与が相対的に大きくなる。MeV 級のイオンを用いた RBS 分析に関係してくるのは、この電子的非弾性過程によるエネルギー損失であるが、イオンビームによる電子のイオン化・励起現象は時間依存の遷移確率を量子的に計算する必要があり、RBS 法において唯一古典的な説明ができない現象である。ここでイオンビームが物質中を進む間に単位長さ当たりで失うエネルギー量 (dE/dx) を阻止能というが、電子励起・イオン化による阻止能(電子阻止能)の値はある程度は理論的に計算できるが、電子励起・電離の確率に不確定要素があるため、正確な値を計算することは困難である。

RBS スペクトルにおいて、試料内部で散乱されたイオンのエネルギーは、原子核との大角散乱による弾性的エネルギー損失と媒質中を進む間に失う非弾性的エネルギー損失の両方の寄与が入ってくるが、阻止能の値が正確に分かっていれば、どの深さで散乱されたかという情報も得ることができる。つまりスペクトルに現れる物質中でのイオンビームのエネルギー損失量は、阻止能の値を用いると、イオンビームが通過した距離(深さ)の情報に換算することができる。これを、RBS による深さ分析という。通常我々は、阻止能の値を Ziegler らが編纂している半経験的な値を用いる [2]。阻止能値は、WEB 上で公開されており SRIM パッケージとして無料で参照できる。図 5.8 に SRIM による He, Li, B イオンに対する Si の核阻止能(a)と電子阻止能(b)を示す。

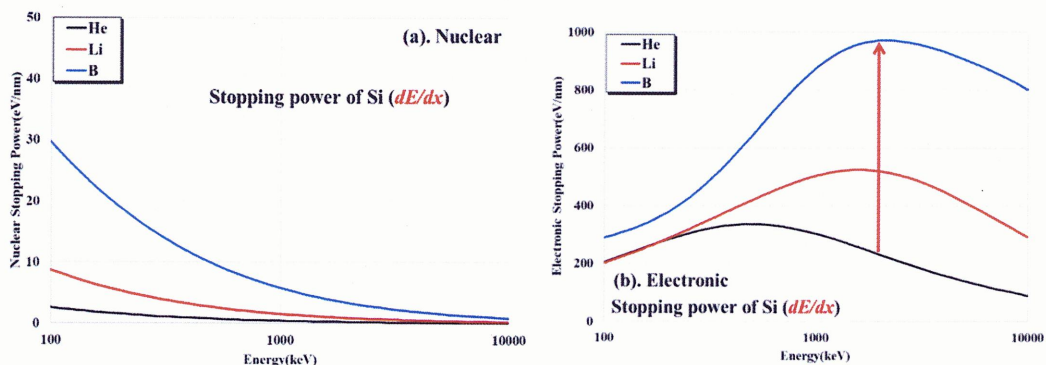


図 5.8 SRIM による各イオン種およびエネルギー毎の阻止能値算出結果
(a).核阻止能, (b).電子阻止能

エネルギー差 ΔE と厚さ Δx との関係は、阻止能値を用いて以下の関係式で結ばれる。

$$\Delta E = \left[K \frac{dE}{dx} \right]_{in} \cdot \frac{1}{\cos \theta_1} + \left[\frac{dE}{dx} \right]_{out} \cdot \frac{1}{\cos \theta_2} \Delta x \equiv [S] \Delta x \quad (26)$$

これを S-factor と呼ぶ。ここで、 θ_1 , θ_2 それぞれ入射角と出射角であり散乱の幾何学的配置で決まる。 $\left.\frac{dE}{dx}\right|_{in}, \left.\frac{dE}{dx}\right|_{out}$ はそれぞれ入射と出射の際の阻止能である。

したがって、S-factor より ΔE を厚さ Δx に換算できる。

ここまでで測定試料の元素同定やその元素の数、その元素が存在する位置(深さ)や膜厚がどのような原理で解析できるか説明した。次に深さ分解能について述べる。RBS 分析において、検出器を配置する角度によって分析できる深さの尺度を変えることができる。図 5.9 に本研究室で用いている試料と検出器のジオメトリの関係模式図を示す。図 5.9 に示すように本研究室の RBS 測定装置では、主に散乱角が 160° に位置する後方散乱用の検出器と散乱角が 100° に位置する前方散乱用検出器の 2 個を配置し同時計測できるようにしている。後方散乱では標的原子の絶対定量に優れている。一方前方散乱は深さ分解能が良く、標的元素の深さ分布を評価するのに長けている。

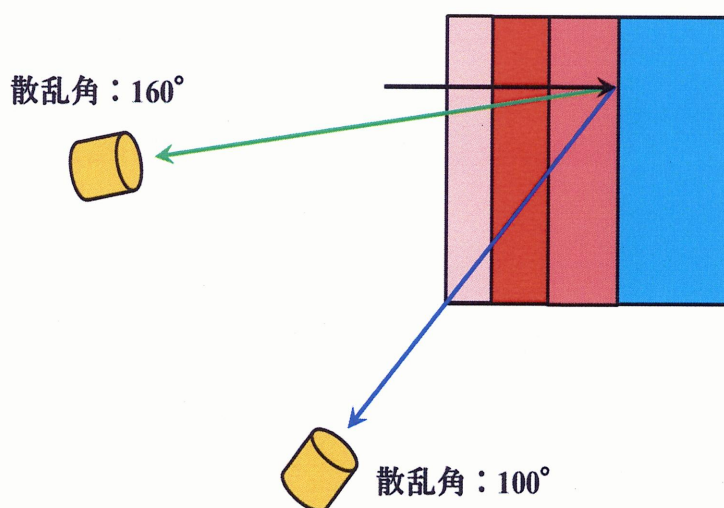


図 5.9 散乱角の違いによる散乱前後の入射イオンの軌道模式図
(緑線：散乱角 160° ，青線：散乱角 100°)

一般に、検出器のエネルギー分解能が一定であれば、深さ分解能が最大となるのは、試料中での入射イオンのエネルギー損失が最大となる条件である。ここでシステムのエネルギー分解能 δE と深さ分解能 δx の間には

$$\delta x = \frac{\delta E}{\left[K \left.\frac{dE}{dx}\right|_{in} \cdot \frac{1}{\cos\theta_1} + \left.\frac{dE}{dx}\right|_{out} \cdot \frac{1}{\cos\theta_2} \right]} \quad (27)$$

の関係がある。エネルギー分解能 δE と阻止能が同じの場合、深さ分解能は入射角と出射角にのみ依存する。数式(27)に従うと、これらの角度をなるべく大きく

取った方が深さ分解能は増加することが分かる。例えば垂直入射の場合、散乱角を 100° に設定することで(このとき出射角は 80°)、深さ分解能を向上できる。

図 5.9 に散乱角の違いによる散乱前後の入射イオンの軌道を模式図で示す。入射イオンが試料中で走る距離が長くなる(青線)の条件ほど、入射イオンのエネルギー損失は大きくなる。そのため、横軸 1 チャンネルに対応する厚さが薄くなり、検出されるエネルギースペクトルは広くなる。よって、深さによる濃度変化の大きな試料などに対して詳細な深さ情報を評価できる。図 5.10 に同じ構造をもった試料を 2 つのジオメトリで測定した RBS スペクトルを示す。深さ方向の微細構造が(b)の方が解析しやすくなっていることが分かる。

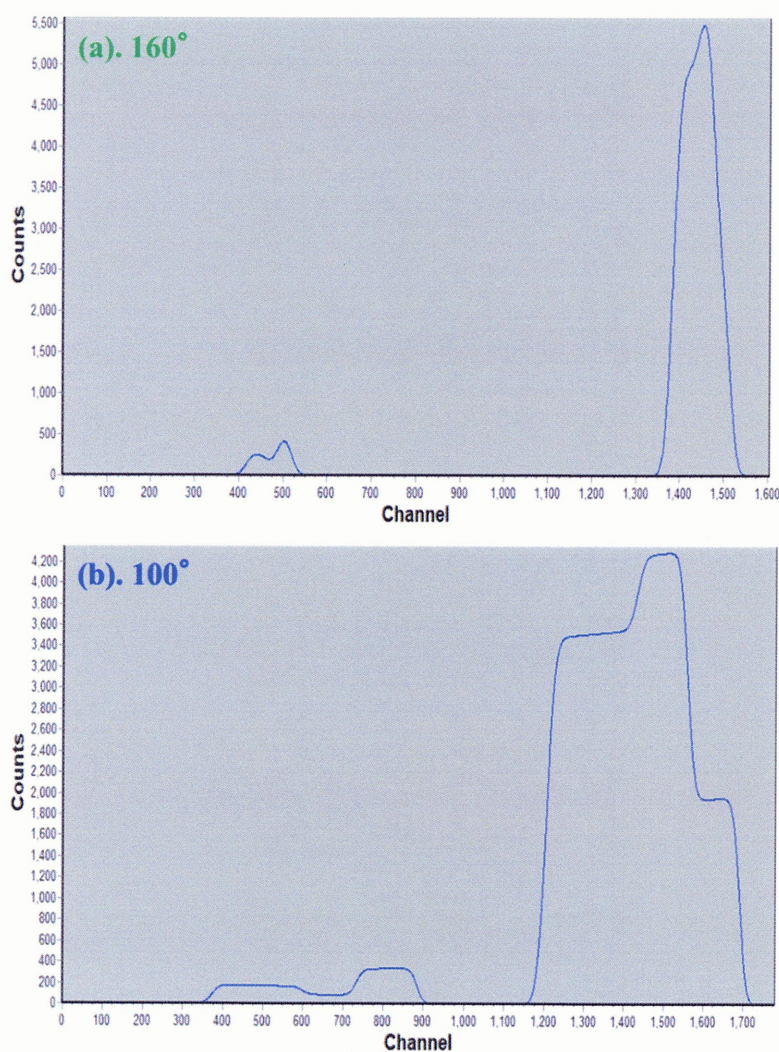


図 5.10 同じ試料構造に対し、散乱角が異なる場合のスペクトルの違い
(a). 160° , (b). 100°

5.5 後方散乱スペクトル構成

これまで RBS 法による、(1)元素同定、(2)絶対定量、(3)深さ分析に関する基本的な原理を述べた。ここで図 5.11(a)に示すような Si 基板上に Fe 原子が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、ある深さに Fe 原子が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 存在する試料に対する RBS スペクトルの一例を図 5.11(b)に示す。まず表面にある Fe からの散乱は K-factor で計算されるエネルギーの位置にピークが観測されるが、基板内部にある Fe の成分は Si 中での入射イオンのエネルギー損失により低エネルギー側に分離して観測されていることが分かる。これは黄色線の経路をイオンが通過する際にエネルギーを失ったことに依る。図 5.8 に示すような Si の阻止能値が分かっているならば、このピークのエネルギー差から Fe の存在している深さの情報が得られることが理解できる。また散乱収量(ピークの面積)は、Fe の面密度に対応していることから、その深さにおける Fe 原子の数を定量することができる。

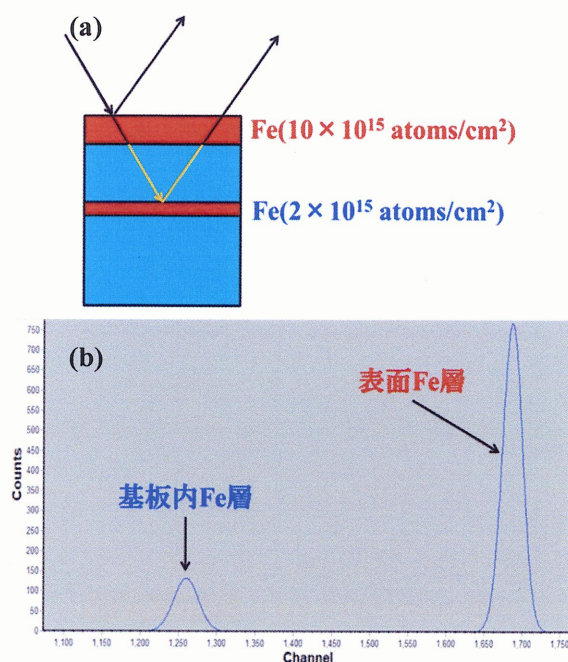


図 5.11 膜厚および存在位置が異なる Fe 膜(a)とその RBS スペクトル(b)

通常、実験的に得られたスペクトルの解析にはシミュレーションソフトを利用する。このソフトウェアは市販のものから手作りのものまで研究室で利用できるが、これまで示した散乱に関する物理を理解していれば容易に作成できる [3-7]。まず、観測される散乱成分は主に検出器のエネルギー分解能で決まる幅を持っている。システムエネルギー分解能は、およそ 20 keV であり、この分解能よりも小さいエネルギー差の情報は当然知ることができない。

RBS シミュレーションにおいては、まず適当な組成比を持った構造を仮定し、図 5.12 に示すように十分に細かい厚さ(正確には、微小面密度片 $N\Delta x$)のスラブに分割する。エネルギー損失量と散乱の断面積はエネルギーの関数であるので、微小スラブ毎に逐次的にイオンのエネルギー損失量を阻止能値から計算する。そのスラブ中に存在する原子からの散乱収率(ガウス分布の面積)は、層に入る直前のエネルギーを用いた散乱断面積や組成比、実験条件などにより一義的に決まる。更に大角散乱後のエネルギー損失を計算し、その値が平均値になるように各スラブからの散乱成分をガウス分布で仮定し、コンボリューションすることによって後方散乱スペクトルを描くことができる。ここで、媒質中を進むイオンのエネルギーの広がり(エネルギーストラグリング Ω)も考慮する必要がある。

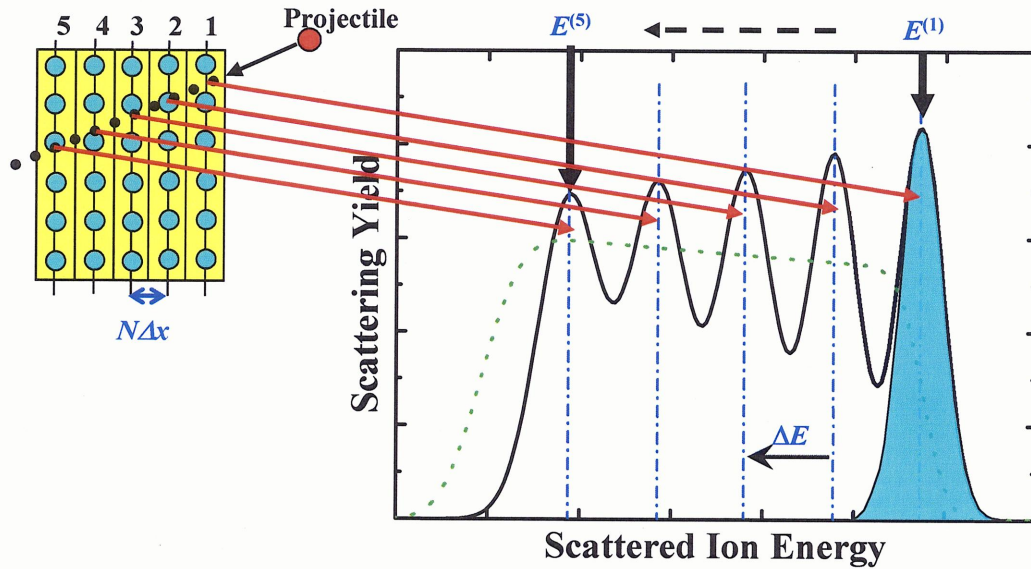


図 5.12 RBS スペクトルの計算機シミュレーションモデル

まず、 i 層目スラブに入射するイオンのエネルギーを $E_{in}^{(i)}$ とすると、 i 層まで到達する間に、各スラブ中で

$$\frac{N\Delta x}{\cos\theta_1} S(E_{in}^{(i-1)}) \quad (28)$$

のエネルギー損失を受けるので、 $E_{in}^{(i)}$ は

$$E_{in}^{(i)} = E_{in}^{(i-1)} - \frac{N\Delta x}{\cos\theta_1} S(E_{in}^{(i-1)}) \quad (29)$$

と書ける。なおここで、 $E_{in}^{(1)} = E_0$ 、 $S(\cdots)$ は式(26)において、 dE/dx を阻止断面積で表現したときの S-factor である。よって、第 i スラブで大角散乱した直後のエネルギーは、式(5)の K-factor を用いると $KE_{in}^{(i)}$ となる。すると第 i スラブで大角

散乱したイオンは、出射過程の $(i-1)$ 層でまたエネルギー損失を受けるので、次式(30)で示すように $E^{(i)}$ のエネルギーで表面から出射することが分かる。

$$E^{(i)} = KE_{in}^{(i)} - \sum_{j=i-1}^1 S(E_{out}^{(i,j)}) \frac{N\Delta x}{\cos\theta_2} \quad (30)$$

ここで、 i 層で大角散乱し、出射途中の j 層目でのエネルギーを $E_{out}^{(i,j)}$ とした。このとき $E_{out}^{(i,j)}$ は次のように逐次的に求まる。

$$E_{out}^{(i,j)} \equiv E_{out}^{(i)} - S(E_{out}^{(i,j+1)}) \frac{N\Delta x}{\cos\theta_2} \quad (31)$$

$$E_{out}^{(i,i)} \equiv KE_{in}^{(i)} \quad (32)$$

すると、 i 番目のスラブで散乱されたイオンの散乱収量成分 $Y^{(i)}(E)$ は、

$$Y^{(i)}(E) = A_i \cdot \exp\left[-\frac{(E^{(i)} - E)^2}{2\Omega_i^2}\right] \quad (33)$$

と書ける。これが、図 5.12 の一つ一つのガウス分布に対応する。なお規格化係数 A_i は、散乱断面積、入射イオン数、検出立体角およびそのスラブで仮定した組成比から一意的に決定される量である。ここで、エネルギーストラグリングは、非遮蔽の Bohr ストラグリングを用いた。

5.6 イオンチャネリング法を用いた結晶学的解析

結晶は周期的な原子配列を持っているが、入射イオンと標的原子との相互作用の大きさは結晶にどのような幾何学的条件でイオンを入射するかによって変わる。特に RBS 測定においては、その原子配列に沿って(低 Miller 指数軸)イオンを入射することで、イオンが原子列で構成されるチャネルに沿うように進む現象が見られる。これをチャネリング現象と呼び、このように原子配列に沿ってイオンを入射し、散乱してきたイオンを検出する手法を RBS チャネリング法という[1]。この RBS チャネリング法を用いると、試料の結晶性や非晶質層の厚さを評価することができる。

図 5.13(a), (b)には原子配列が整っている(結晶性が良い)場合、(c), (d)には配列が乱れている(結晶性が悪い)場合の簡単な原子配列の模式図とその時の RBS スペクトルをそれぞれに示す。図 5.13(a)より、イオン進行方向に原子が整列している場合、その原子配列に沿って入射したイオンは、表面の原子の背後にある原子はシャドーコーンの中に入り、近接衝突する確率が極端に減少する。これをイオンのシャドーイング効果といい、その様子は図 5.6 から分かる。したがって、単結晶試料に対するチャネリング入射では、表面近傍の原子による散乱成分の

みが検出される。一方イオン注入等で表面近傍の原子配列が乱れた場合、Bulk の結晶軸沿ってイオン入射しても、図 5.13(c)に示すように、非晶質層中では全ての原子に一樣なビームフラックスが降り注ぐため、どの深さの原子にも同じ確率で衝突が起きる。これによりイオンを同じ数入射しても、結晶性が良い場合では図 5.13(b)に示すように表面ピークのみが観測される。一方原子配列が乱れている試料では、

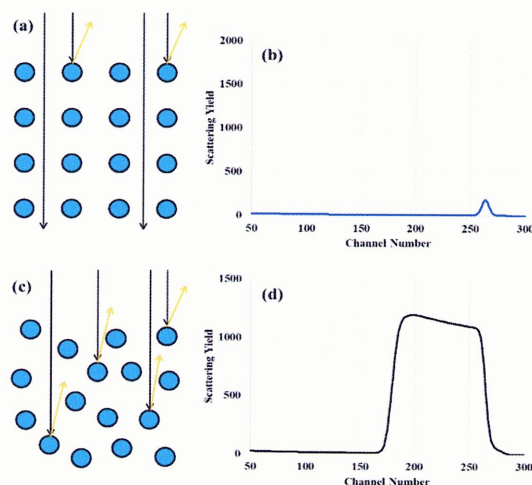


図 5.13 原子配列が整っている場合および配列が乱れている場合の簡単な原子配列の模式図(a), (c)とその時の RBS チャネリングスペクトル(b), (d)

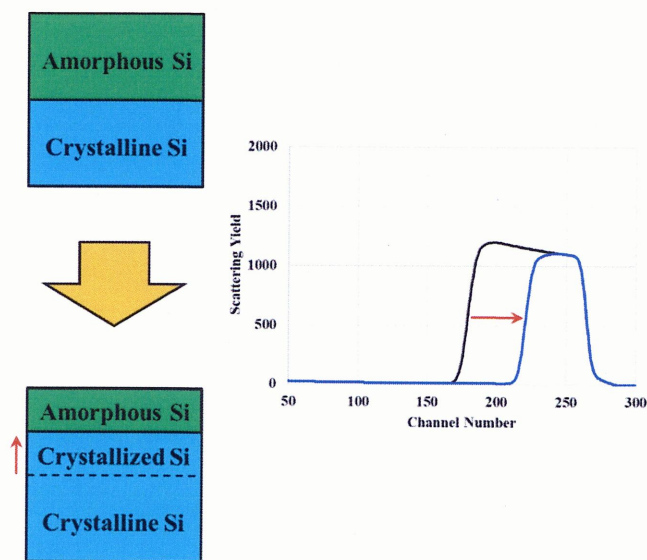


図 5.14 非晶質 Si 層とその単結晶化過程における RBS チャネリングスペクトルの変化

深い層からの散乱成分も観測され、幅を持った連続的なスペクトルが現れる(図 5.13(d))。これらのことから、チャネリング入射におけるスペクトルを測定することにより、結晶性を評価することができる。更に原子配列が乱れている試料に対し熱処理等を行うことで、原子配列が戻っていくと(結晶回復した場合)、配列が戻った領域の散乱収量は激減する。参考として図 5.14 に非晶質 Si が単結晶化していく過程を RBS チャネリングスペクトルで示す。図 5.14 より、初期のスペクトル幅は 100 ch 程度あるが、ある程度単結晶化するとスペクトル幅が狭くなっていることが分かる。この現象を利用することで非晶質層の膜厚や単結晶化量を評価できる。

5.7 Boron イオンを用いた新しい RBS 分析

RBS 測定において典型的に用いられる入射イオンは 1~2 MeV の ^4He イオンである。しかし He イオンでは、深さ分解能の限界から 10 nm 程度の極薄膜の評価には適していない[8]。10 nm 程度の極薄膜をより詳細に分析するには、深さ分解能を向上させた条件で測定を行う必要がある。深さ分解能は、実験の幾何学的配置が同じであれば、数式(26)からエネルギー損失量(阻止能値)を増加させることで向上する。

図 5.15 に SRIM により見積もった He, Li, B に対する Si の電子阻止能値を示す。イオン種毎の電子阻止能値を比較すると、2 MeV 程度の照射エネルギーにおいて、He は 200 eV/nm 程度に対して B では約 1000 eV/nm であり、その差が 5 倍程度あることが分かる。

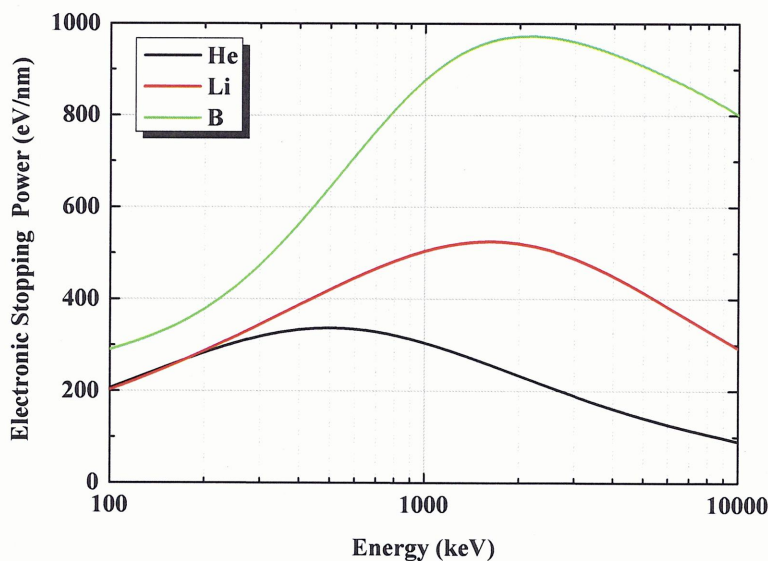


図 5.15 SRIM によるイオン種およびエネルギー毎の電子阻止能値

また図 5.16 に入射エネルギー 2.56 MeV で各イオン種を入射した際のシミュレーションによる RBS チャネリングスペクトルを示す。この時の試料構造は $\text{SiO}_2(10 \text{ nm})/\text{Si}(20 \text{ nm})/\text{SiO}_2(20 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板とした。図 5.16(a)は ^4He , (b)は ^7Li , (c)は ^{10}B イオンを入射した際のスペクトルである。図 5.16(a)より、 ^4He イオンでは表面の SiO_2 層と基板中の SiO_2 層のピークが分解できていない。また図 4.15(b)に示す ^7Li イオンでは、表面と基板中の SiO_2 がぎりぎり分解できているが、これ以上薄い膜では分解が難しい。一方、図 4.15(c)に示す ^{10}B イオンでは表面と基板中の SiO_2 のピークが十分に分解できている。これらのことから、10 nm 以下の極薄膜の評価には ^4He イオンよりも深さ分解能の高い ^{10}B イオンが適正であることが分かった。本研究では極薄膜を評価するため、RBS 測定時の入射イオンを深さ分解能の良い ^{10}B イオンとした。

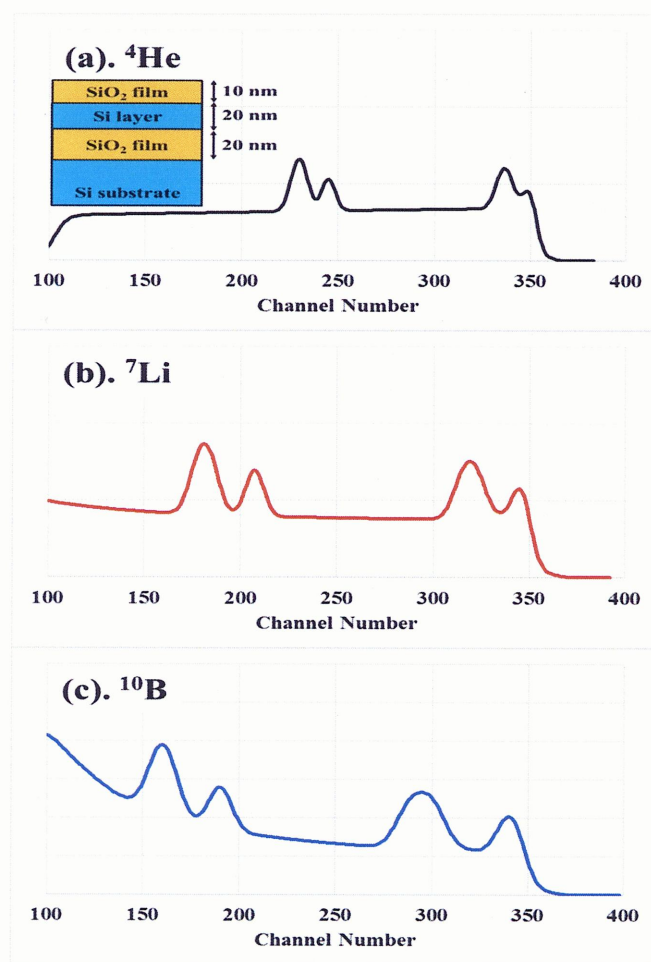


図 5.16 各イオン種における深さ分解能を示す RBS チャネリングスペクトル
(a). ^4He , (b). ^7Li , (c). ^{10}B , いずれも入射エネルギーは 2.56 MeV

5.8 弾性反跳分析法 (ERDA)

これまで解説したように、RBS 測定により標的元素の同定や膜厚、さらには結晶性等の評価を行うことができる。しかしながら RBS 測定の実用上、入射イオンよりも軽い元素の評価を行うことはできない。特に水素原子については、RBS 測定の典型的な入射イオンである He でも評価することは不可能である。一般に、水素の検出が可能な方法としては、SIMS や共鳴核反応法、弾性反跳検出分析(Elastic Recoil Detection Analysis: ERDA)などが挙げられる。しかし SIMS は、深さ分析は可能であるが、絶対定量分析に難がある。そこで、本研究においては、ERDA による水素の深さ分布の絶対定量を試みることにした。

通常の ERDA 法では RBS 法と同様、試料に対して MeV 級に加速されたイオンを照射する。RBS 法では試料中の元素により散乱された入射イオンを検出していたが、ERDA では入射イオンにより反跳された標的原子を検出する。ERDA は他の評価手法では困難な水素定量分析が可能であるが、水素だけでなく入射イオンよりも軽い元素も評価可能であるという特徴を持っている[9]。図 5.17 に ERDA 測定の実験装置と反跳水素原子の検出原理の模式図を示す。図に示すように照射された入射イオンが水素原子に近接衝突すると、水素原子が反跳されるが、膜中に存在する他の重原子（例えば Si）でも散乱されるため、反跳水素の他に散乱された 1 次イオンの成分も検出器に到達する。前方散乱のため、散乱成分の断面積は非常に大きく、反跳水素の成分の邪魔をする場合がある。一般に 1 次イオンは反跳原子よりも原子番号の大きなもの（重イオン）を選び、飛程の違いを利用して検出器手前にフィルターで吸収させる工夫をする。これにより反跳された水素原子のみを検出することが可能になる。またフィルターを通過する間でのエネルギーストラグリングの影響で反跳水素の深さ分解能劣化してしまうが、RBS と同様 ERDA においても深さ分析は可能である。参考に、図 5.18 に、表面および基板中に水素存在膜があるような構造を分析した際の ERDA スペクトルを示す。図 5.18 より、表面と基板中の水素原子を分離できていることが分かる。更にその水素量の違いもスペクトルに現れていることから、改めて ERDA は水素原子の定量および深さ分布を評価するのに非常に有効な手段であることが分かる。ERDA における K-factor と反跳断面積も古典力学の範囲で解析的に計算できるが、2 MeV 以上の軽イオン同士（例えば He と H の散乱）の衝突では、クーロン障壁を越えた衝突が起きるため、核力によるポテンシャルも考慮した断面積で補正する必要がある。

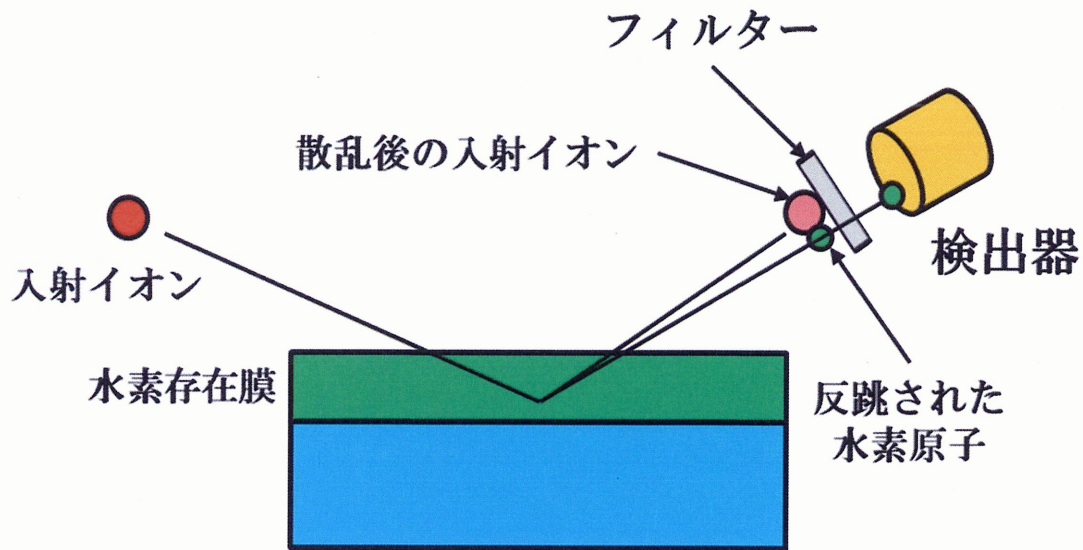


図 5.17 ERDA 測定のパネルと反跳水素原子の検出原理の模式図

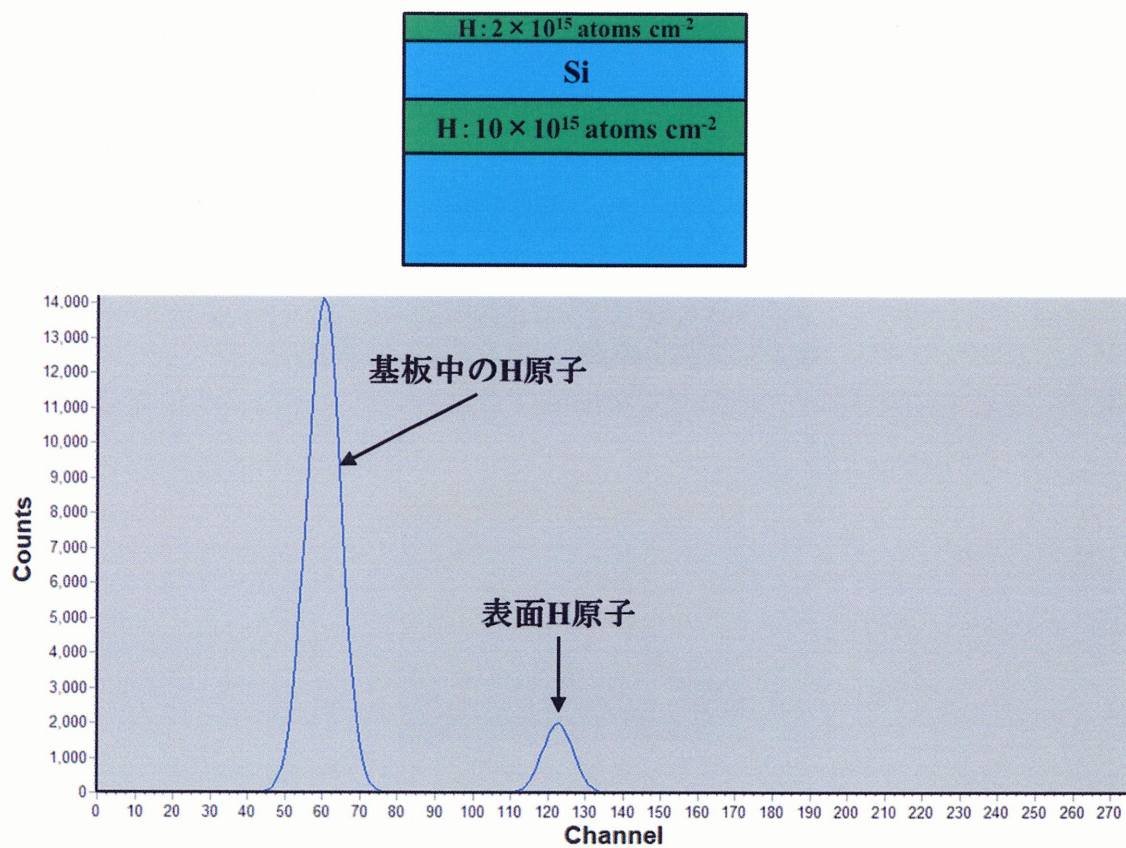


図 5.18 表面および基板中に水素存在膜があるような構造を分析した際の ERDA スペクトル

参考文献

- [1] L. C. Feldman, J. W. Mayer, “表面と薄膜分析技術の基礎” (海文堂).
- [2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, (1985) “*The Stopping and Range of Ions in Solids*” (Oxford : Pergamon Press).
- [3] Y. Kido and Y. Koshikawa, J. Appl. Phys. **67** (1990) 187.
- [4] P. A. Saunders and J. F. Ziegler, Nucl. Instrum. Methods **218** (1983) 67.
- [5] L. R. Doolittle, Nucl. Instrum. Methods B **9** (1985) 344.
- [6] M. Mayer, AIP Conf. Proc. **475** (1999) 541.
- [7] T. Nishimura, Nucl. Instrum. Methods B **371** (2016) 97.
- [8] Y. Hoshino, T. Toyohara, S. Takada, G. Yachida, and J. Nakata, Nucl. Instrum. Methods B (2018), *in press*.
- [9] 尾浦 憲治郎, RADIOISOTOPES **44** (1995) 364.

6 章

イオンビームミキシングのための Si イオン注入量の最適化

—Si イオン注入による非晶質 Si 層形成と IBIEC レートの関係—

6.1 概要と目的

3 章で紹介したように、IBIEC による単結晶化に影響を与える物理的要因は数多く報告されているが、イオンビーム照射による非晶質層の形成条件に着目した報告は未だにない [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]。一般に非晶質層の形成は、CVD あるいは電子ビームやスパッタによる蒸着、またはイオンビーム照射による非晶質化によって行われる。これまで Golecki らは、イオン注入法により形成した非晶質 Si 層と蒸着法により形成した非晶質 Si 層の IBIEC による単結晶化レートを比較し、蒸着法よりもイオン注入法の方が 2 倍程度 IBIEC による単結晶化レートが速いことが報告した [1]。しかしながら、非晶質膜形成時のビーム照射量に依存した単結晶化速度の違いに関して報告された例はない。

ここで特に単結晶化速度を議論する上で注意が必要な点としては、いかに処理中の温度を高精度でかつ再現性良く計測するかということが挙げられる。これまでの数多くの研究において、通常の熱処理による非晶質 Si 層の単結晶化における活性化エネルギーは 2.3 ~ 2.9 eV と報告されており、残念ながら非常にバラつきが大きいことが分かる [11]。この活性化エネルギーのバラつきは、例えば熱処理温度 500°C による単結晶化レートに算出すると、1 秒間当たりで数 nm ~ 100 nm のバラつきに相当する。そこで本実験においては、7 章に示すように、熱電対およびサーモラベルにより慎重に温度の計測を行った。

本章では、様々な注入量でのイオンビーム照射により非晶質化した Si 膜の単結晶化レートについて調べた結果を述べる。特に著者は、8 章でも述べるように、界面に不純物が存在するような構造上の非晶質層の単結晶化に対して、イオンビームミキシングを用いた Si の再結晶化を考えている。そのイオンビームミキシング時の注入量によって、少量では界面を十分にミキシングできず、逆に多量では IBIEC による単結晶化が起こらない可能性がある。したがって、イオンビームミキシング時の注入量の最適化は IBIEC による単結晶化プロセスにおいて非常に重要である。

そこで本研究では、様々な注入量で非晶質 Si 層を形成し、その後 IBIEC を行うことで、非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を明らかにした。並行して Si イオン注入量と形成された非晶質 Si 層の膜厚との関係性を空格子点密度の観点から考察した。これらの結果を総合して、イオンビームミキシング時の注入量を検討した。

6.2 Si イオン注入による非晶質 Si 層形成条件および IBIEC 条件

非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量と形成された非晶質 Si 層の膜厚および IBIEC による単結晶化レートの関係性を明らかにするために、まず Si(001)基板に対して、注入エネルギー 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを、基板温度を室温で 4 種類のドーズ量 ($1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$) 照射し、非晶質 Si 層を形成した。非晶質 Si 層形成後、180 keV の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを基板温度 300°C に保ちながら $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ 照射した (IBIEC)。イオン注入中の電流密度が高すぎると、ビーム直下の局所的な基板温度が上昇することはよく知られている。特に IBIEC ではその単結晶化レートに直接影響を与えるため、電流密度の制御は非常に重要である [12]。そこで本研究では、非晶質 Si 層形成時の電流密度を 180 nA cm^{-2} 、IBIEC 中の電流密度を 80 nA cm^{-2} に保ちながらイオン照射を行った。予めサーモラベルおよび熱電対により、今回の非晶質 Si 層形成中および IBIEC 中の電流密度で室温照射を行ったところ、室温からの温度上昇は 1°C 以下であったため、イオン照射による昇温は無視できることを確認した。

作製した非晶質 Si 層の膜厚および単結晶化量については、2.56 MeV の $^{10}\text{B}^{2+}$ を用いた RBS チャネリング法により評価した。5 章で述べたように通常 RBS 測定には He イオンを用いるが、本研究では厚さ 10 nm 程度の薄膜評価を行うため、入射イオンとして He よりも深さ分解能が良い B イオンを用いた [13]。散乱された B イオンのエネルギーおよび個数は、Si 表面障壁型固体半導体検出器により検出した。また入射 B イオンを Si(001)基板の結晶軸である [001] 軸に沿って入射することで、チャネリング測定を行った。

6.3 実験結果

6.3.1 Si イオン注入量と非晶質層膜厚および IBIEC による単結晶化量の関係

図 6.1 に Si(001)基板に対して、室温で 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入することにより非晶質 Si 層を形成した後、180 keV の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを基板温度 300°C に保ちながら $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ 照射した際の RBS スペクトルを示す。図 6.1 の (a), (b), (c), (d) はそれぞれ $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}$

ions cm^{-2} 注入した試料のスペクトルを示している。図 6.1 より、非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量が増加するごとに単結晶化量が減少していることが分かる。更に Si イオン注入量の増加に伴い、非晶質 Si 層の膜厚も厚くなっていることが分かる。これらの結果をより明確にするために、Si イオン注入量と非晶質化膜厚および IBIEC による単結晶化割合の関係を図 6.2 に示す。図 6.2 の(a)は非晶質化膜厚、(b)は単結晶化の割合を示したグラフである。ここで単結晶化の割合とは、元の非晶質膜厚に対する単結晶化膜厚の割合である。図 6.2(a)より、Si イオン注入量の増加に従い非晶質化膜厚も増大しているが、 5×10^{15} ions cm^{-2} 付近から徐々に飽和するような傾向が現れている。また図 6.2(b)でも Si イオン注入量の増加に従い単結晶化割合は減少しているが、 5×10^{15} ions cm^{-2} を境にその減少傾向は飽和傾向していくも確認できる。いずれにせよ、非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量によって IBIEC による単結晶化レートは著しく影響を受けることが分かった。

図 6.1, 6.2 に示す Si イオン注入量依存性が IBIEC 特有のものか検証するために、イオン照射無しの熱処理で単結晶化を試みた。この熱処理の際、多量に Si イオンを注入している基板でも表面まで単結晶化が進行する条件では、熱処理による単結晶化量と非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量依存性だけでなく、IBIEC 特有の傾向かも検証できない。そのため、熱処理による単結晶化量と非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量依存性検証の前段階として、Si イオンを 5×10^{15} , 1×10^{16} ions cm^{-2} 注入した基板に対して、イオン注入装置内(10^{-4} Pa)で 600 および 700°C の 1 時間熱処理を行うことで、元の非晶質膜厚に対して 50%程度 (~ 25 nm) の単結晶化を示す熱処理条件を探すことにした。図 6.3 に Si(001)基板に対して $^{28}\text{Si}^+$ イオンを 5×10^{15} , 1×10^{16} ions cm^{-2} 注入することで非晶質 Si 層を形成し、その後真空中で 600, 700°C の 1 時間熱処理を行った際の RBS スペクトルを示す。図 6.3(a)は 5×10^{15} , (b)は 1×10^{16} ions cm^{-2} で $^{28}\text{Si}^+$ イオンを注入し、その後 600 および 700°C で熱処理した際の結果を示している。図 6.3(a)より、 Si^+ イオンを 5×10^{15} ions cm^{-2} 注入した基板では 600°C で熱処理を行うと、50%程度の単結晶化量であることが分かる。一方 700°C では表面まで単結晶化が進んでいる。また図 6.3(b)を見ると、600°C 熱処理で 30%程度、700°C で 50%程度の単結晶化量を示している。これらのことから、異なるイオン注入量で作製した非晶質膜の熱処理のみによる単結晶化プロセスを調べるには、真空中(10^{-4} Pa)で 600°C, 1 時間で加熱するのが最適であることが分かった。

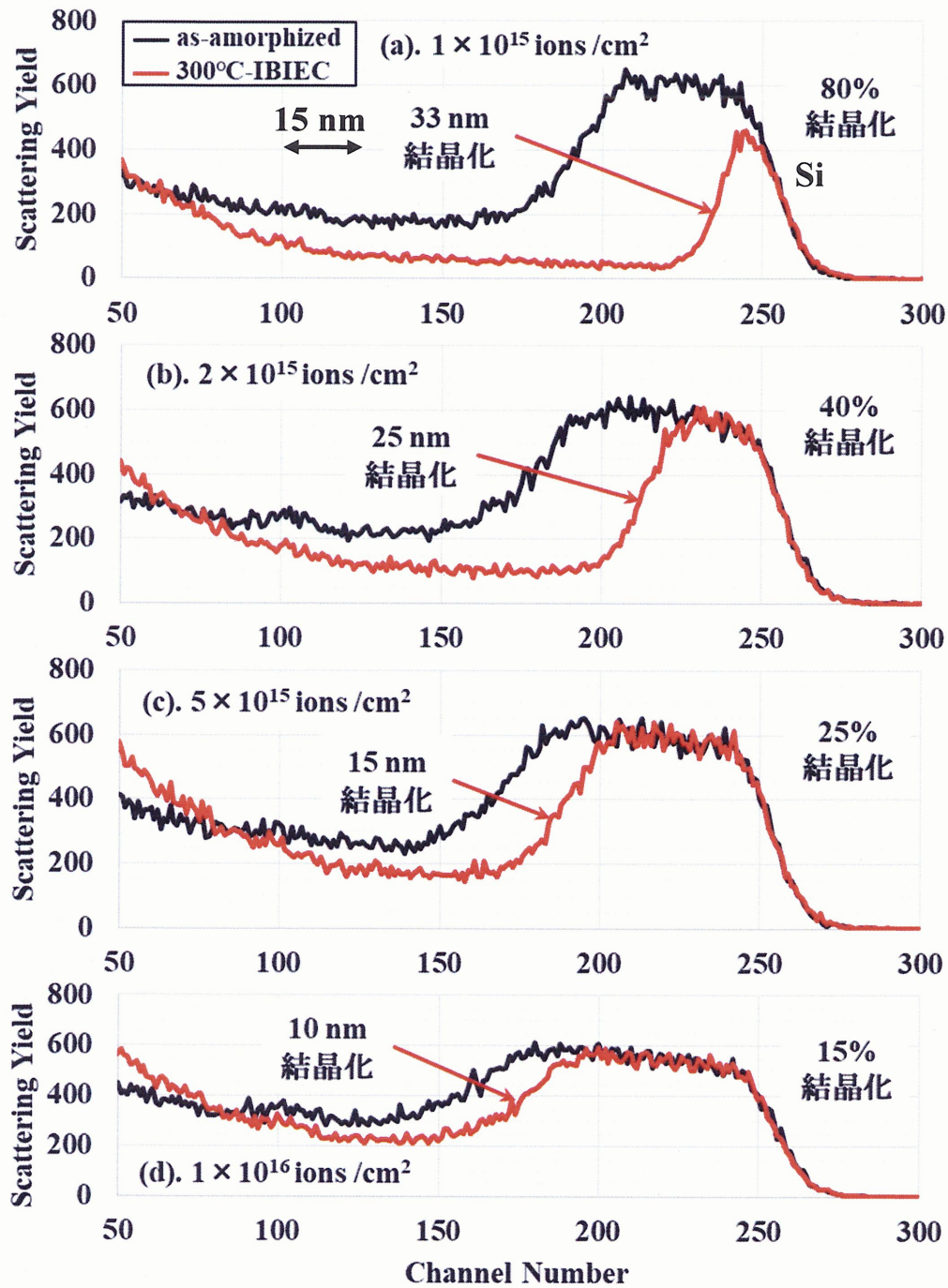


図 6.1 Si(001)基板に対して、室温で 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入し非晶質 Si 層を形成した後、180 keV の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを基板温度 300°C に保ちながら $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ 照射した際の RBS スペクトル. (a) 1×10^{15} , (b) 2×10^{15} , (c) 5×10^{15} , (d) $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$

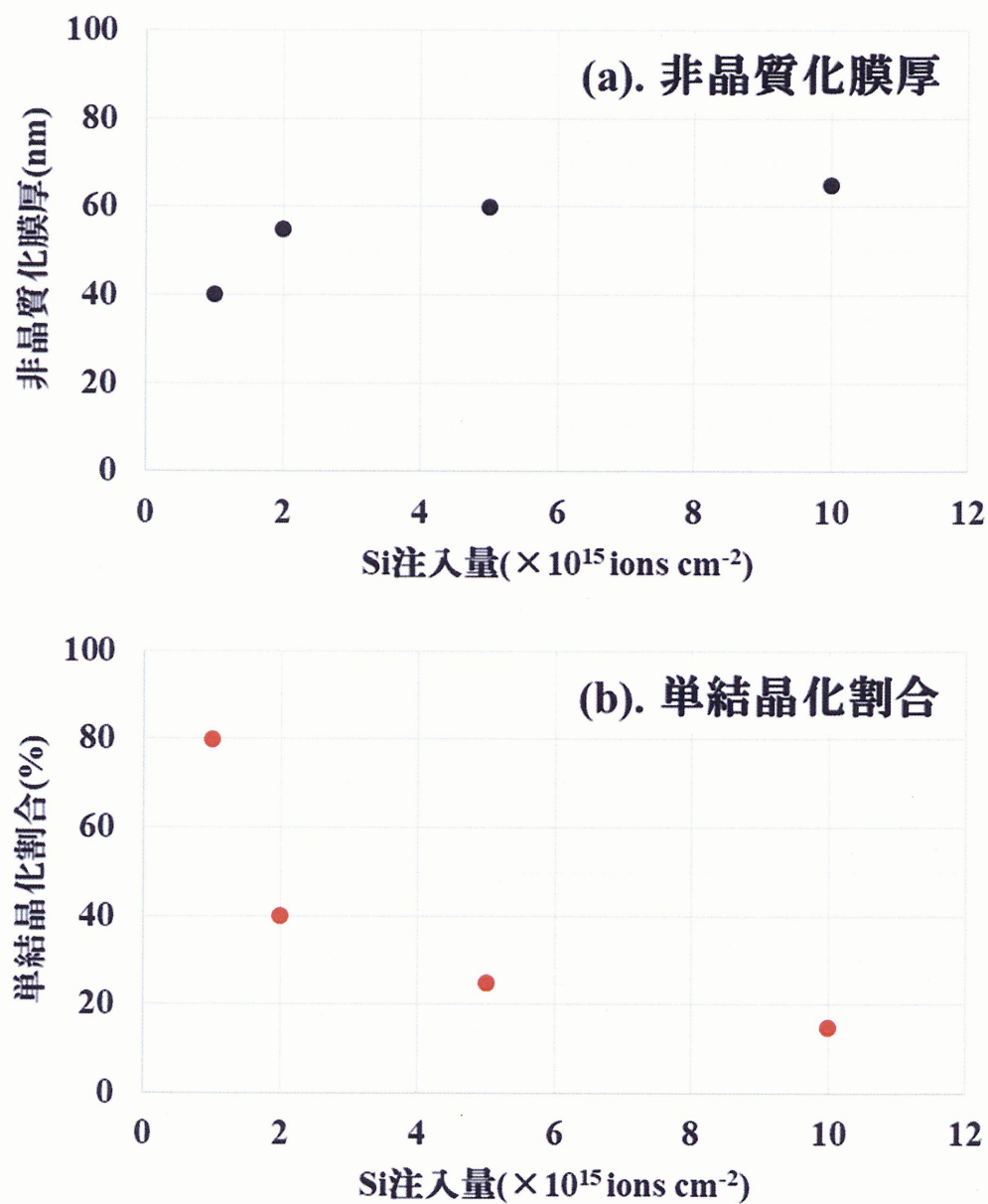


図 6.2 Si イオン注入量と非晶質化膜厚および IBIEC による単結晶化割合の関係
(a) 非晶質化膜厚, (b) 単結晶化割合

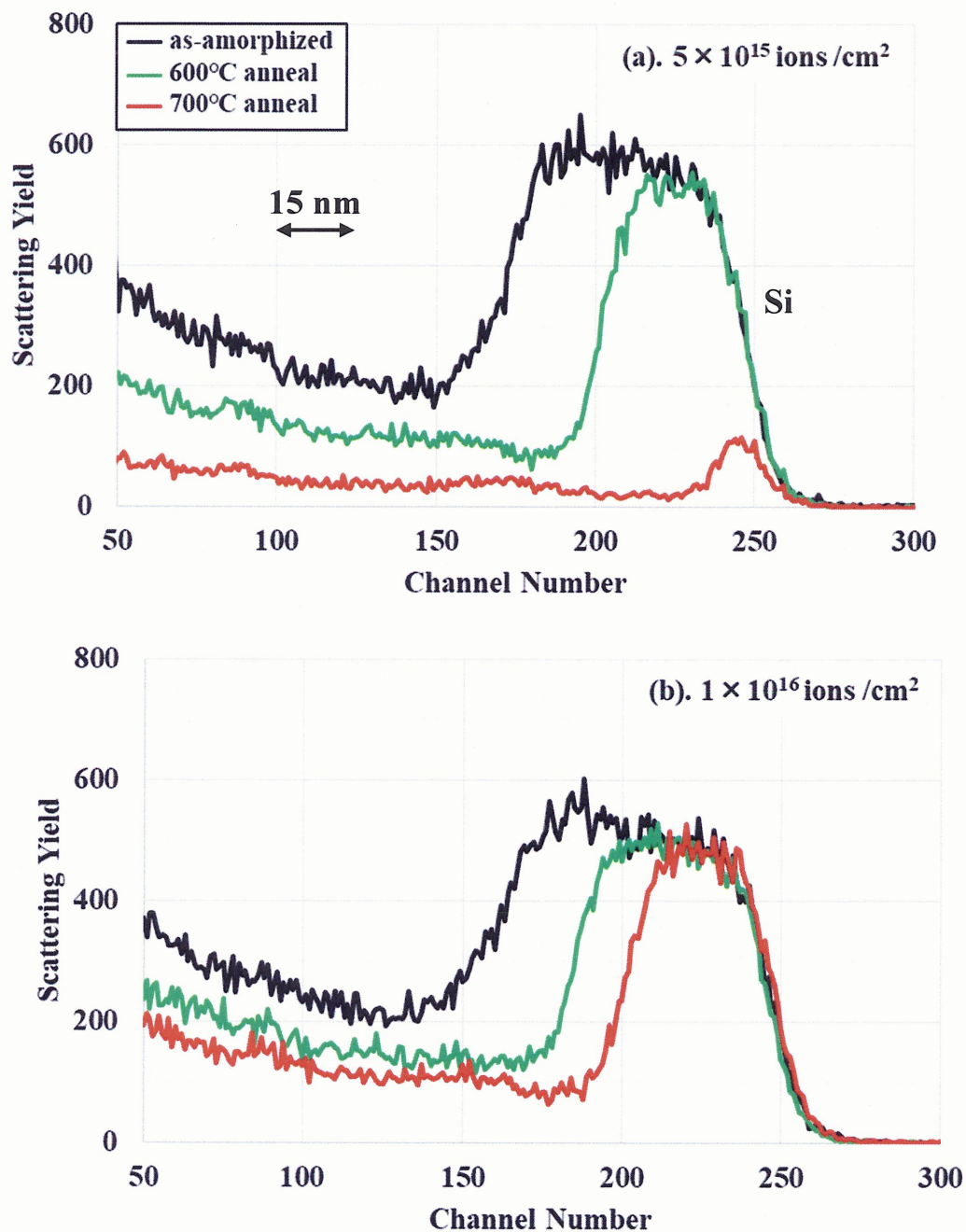


図 6.3 Si(001)基板に対して $^{28}\text{Si}^+$ イオンを 5×10^{15} , $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入することで非晶質 Si 層を形成し(黒線)、その後真空中(10^{-4} Pa)で 600(緑線), 700°C (赤線)の 1 時間熱処理を行った際の RBS スペクトル. (a)は 5×10^{15} , (b)は $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$

6.3.2 Si イオン注入量と熱処理による単結晶化レートの関係

図 6.3 で行った実験結果より見積もった熱処理条件で、改めて熱処理による単結晶化量と非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量依存性を検証した。図 6.4 に Si(001)基板に対して $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入することで非晶質 Si 層を形成し、その後真空中で 600°C , 1 時間の熱処理を行った際の RBS スペクトルを示す。図 6.4 の(a), (b), (c), (d)はそれぞれ $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入した試料のスペクトルを示している。図 6.4 より、IBIEC と同様に非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量が増加するごとに単結晶化量が減少する傾向が現れていることが分かる。また Si イオン注入量と 600°C 熱処理による単結晶化割合の関係を図 6.5 に示す。図 6.5 より、IBIEC の時と同様、Si イオン注入量の増加に伴い単結晶化割合は減少しており、 $2 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ 以上のイオン注入量では単結晶化量の減少は飽和傾向にあることが分かる。これらの結果から、熱処理による単結晶化量も非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量に依存していることが改めて分かった。

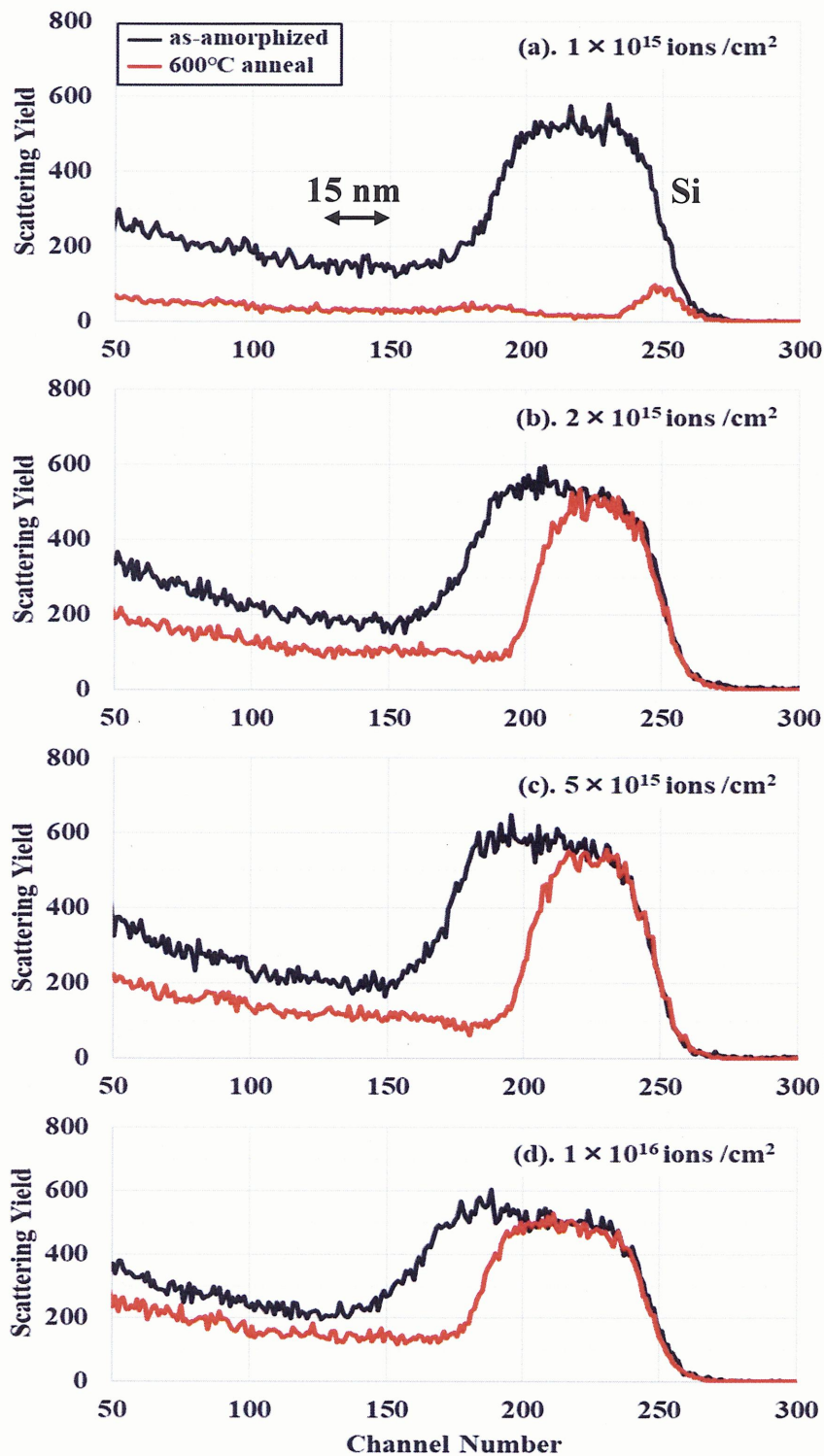


図 6.4 Si(001)基板に対して、室温で 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入し非晶質 Si 層を形成し、その後真空中(10^{-4} Pa)で 600°C , 1 時間の熱処理を行った際の RBS スペクトル, (a). 1×10^{15} , (b). 2×10^{15} , (c). 5×10^{15} , (d). $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$

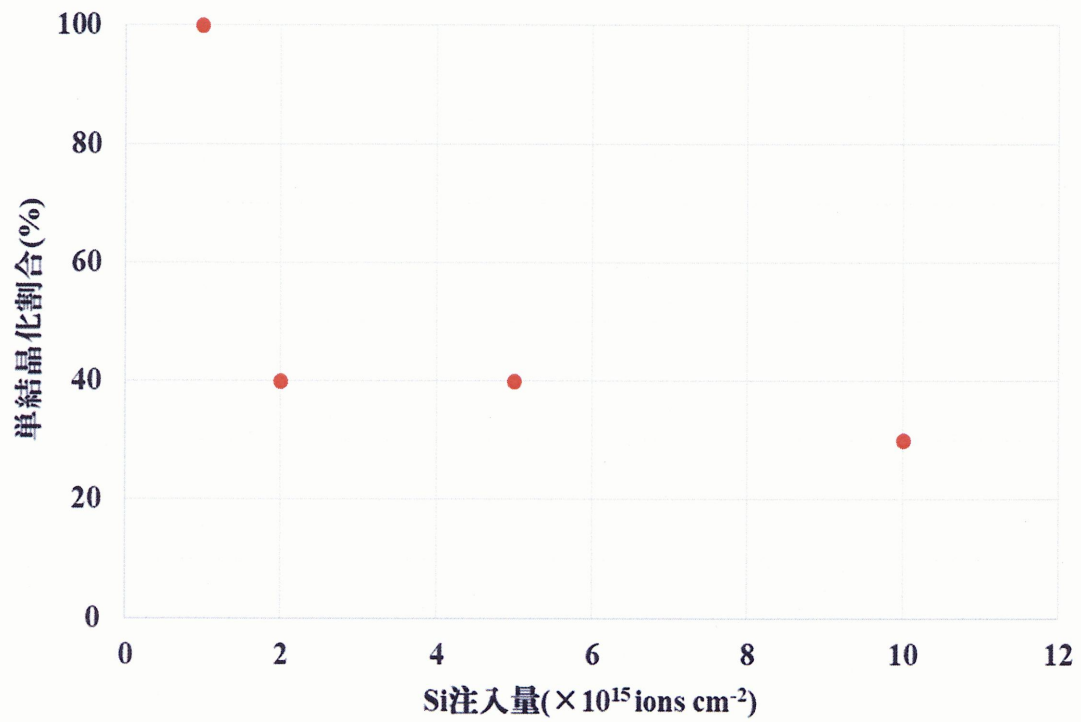


図 6.5 Si イオン注入量と 600°C 熱処理による単結晶化割合の関係

6.4 考察

本節では非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を明らかにするために、Si(001)基板に対して室温で 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入し非晶質 Si 層を形成した後、180 keV の $^{40}\text{Ar}^+$ イオンを基板温度 300°C に保ちながら $5 \times 10^{15} \text{ ions cm}^{-2}$ 照射した。その結果、Si イオン注入量の増加に従い、単結晶化の割合が減少した。また、Si(001)基板に対して室温で 20 keV の $^{28}\text{Si}^+$ イオンを $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$ 注入し非晶質 Si 層を形成した後、600°C、1 時間の熱処理を行うと IBIEC と同様に、Si イオン注入量と単結晶化量の依存性を確認できた。また、非晶質 Si 層形成直後の非晶質 Si 層膜厚に着目すると、Si イオン注入量が増加するほど形成される非晶質 Si 層の膜厚が厚くなることも確認できた。ここでは Si イオン注入量の増加による非晶質 Si 層の増大および単結晶化割合減少のメカニズムについて考察する。

Si イオン注入量増加に伴う単結晶化量の減少は、格子間原子が界面付近に過剰に供給されたことが原因と考えている。図 6.6 に Si イオン注入量増加に伴う単結晶化量の減少メカニズムの模式図を示す。図 6.6(a)は Si 注入量が少ない場合、(b)は注入量が多い場合のメカニズムを示している。図 6.6 より、20 keV の Si^+ イオン注入によって非晶質 Si 層が形成される(step.1, 2)。注入直後にはイオン注入により空格子点(vacancy)や格子間原子(interstitial)から成るフレンケル的対欠陥と注入されたイオン自身(Implanted Si)による欠陥等が形成されると考えられる。注入量の少ない(a)では空格子点-格子間原子の形成量は少なく、Implanted Si も非常に少ないため、全体として欠陥量は少ないと考えられる。一方多量にイオン注入すると、Implanted Si も多くなるが、空格子点-格子間原子の絶対量も増加すると考えられる。そのような構造に対してそれぞれに同条件で Ar 照射を行うと注入量の少ない(a)では、注入により形成された格子間原子や Implanted Si は比較的少ないため、注入時に形成された空格子点や Ar 照射による空格子点の供給により、界面付近に存在する全ての格子間原子と余裕をもって再結合できる(図 6.6(a)step.4)。これにより、正味余った空格子点は常に非晶質層内部へ供給され続け、非晶質層内部の格子間原子と再結合し続けるため、Si 注入量が少ない場合では単結晶化レートは速いと考えられる。一方で注入量が多い(b)の場合では、Ar が供給してくる空格子点に対して Si イオン注入により形成された格子間原子や Implanted Si が非常に多いため、界面付近に供給されてくるほとんどの空格子点は界面付近の格子間原子との再結合に消費される(図 6.6(b)step.4)。これにより、空格子点の余りがほとんど無く、非晶質層側にほとんど供給されないため、多量に Si 注入された試料では単結晶化レートが遅いと考えられる。

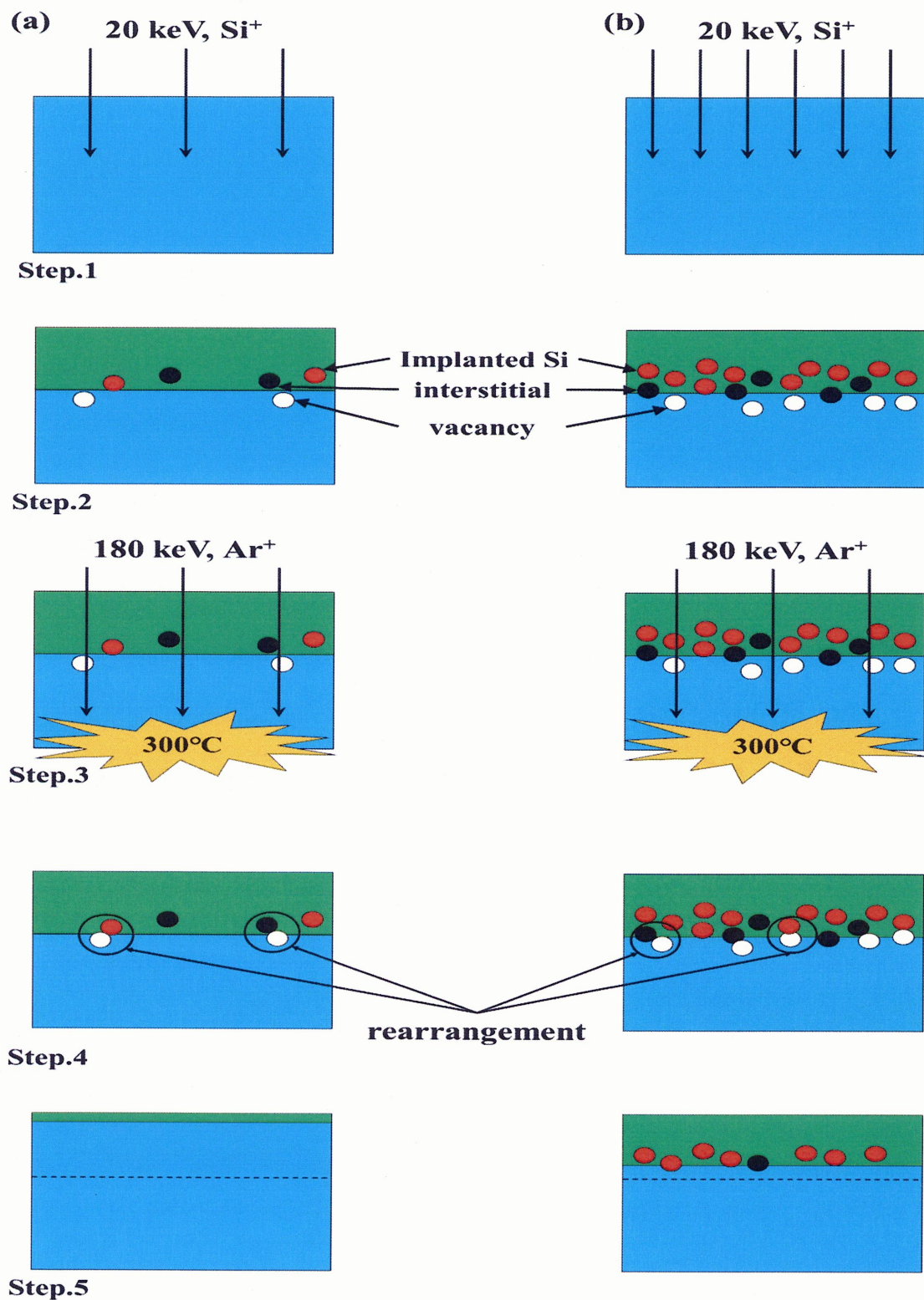


図 6.6 Si イオン注入増加に伴う単結晶化量の減少メカニズムの模式図

(a). Si 注入量少ない場合, (b). Si 注入量多い場合

また非晶質層の質という観点から単結晶化レートの減少傾向を考察する。まず 1×10^{15} ions cm^{-2} までは非晶質化の過渡的状态からの単結晶化であり、単結晶の核がある程度残留している状態であったため、単結晶化レートは速かった。一方 2×10^{15} ions cm^{-2} 以上の Si イオンを注入した試料では、十分に非晶質化した状態からの単結晶化であり、単結晶の核がほとんど存在しない状態であったため、単結晶化レートが遅くなったと考えられる。また十分に非晶質化される注入量以上に Si が注入された試料では、非晶質構造は大きく変化しないため、単結晶化レートは徐々に飽和傾向になっていったと考えている。

一方形成された非晶質 Si 層の膜厚に着目すると、Si イオンの注入量が増加するたびに非晶質膜厚は増加していったが、その増加も飽和傾向となっていた。ここで図 6.7 に Si 基板に対して 20 keV で Si イオンを注入した際の TRIM シミュレーション結果を示す。図 6.7(a)は注入分布、(b)には欠陥分布を示す。また図 6.7 中の黄、緑、赤、黒線はそれぞれ Si 注入量である $1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}$ ions cm^{-2} を示している。図 6.2(a)で得られた非晶質膜厚を図 6.7(b)に示す空格子点分布の対応する注入量のスペクトルに当てはめていくと、その空格子点密度は 5×10^{22} cm^{-3} 程度となり、この値は Si の体積密度とほとんど一致する。つまり、体積密度以上の空格子点が形成されると非晶質化することが分かる。また Si イオンをこの閾値以上に注入すると、非晶質 Si 層の膜厚が飽和傾向を示した。以上の結果より、Si イオンの注入量を増やしていくと閾値以下では更なる空格子点形成により非晶質 Si 層が増加していくが、閾値以上の照射により十分に非晶質状態となるような空格子点が形成されるとイオンビームは常に非晶質層中を照射し続けることになるため、欠陥の拡散を誘起する何らかの外力が無ければ、非晶質 Si 層の形成速度が止まると考えられる。

過去に Olson らはイオン注入法により形成した非晶質 Si 層と蒸着法により形成した非晶質 Si 層に依存し、熱処理による単結晶化速度に違いが出ることを報告している [14]。また Golecki らは、それぞれの試料に対して IBIEC による単結晶化を試みたところ、その単結晶化レートは蒸着法よりもイオン注入法の方が 2 倍程度速いことを報告している [1]。

本研究ではイオン注入のみに焦点を絞り、非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量を変動させることで、非晶質 Si 層の質と IBIEC による単結晶化レートを調査した。その結果、Si イオン注入量が増加するにつれ、単結晶化レートは低下することを見出した。この事実から、IBIEC による単結晶化の活性化エネルギーは、非晶質層形成時のイオン注入量によって変わりうるということが示唆される。非晶質層形成時のイオン注入量と IBIEC による単結晶化の活性化エネルギーの関係性を明らかにするには更なる実験を行う必要がある。

今回イオンビームミキシング時の注入量見積もりを目的として、非晶質 Si 層

形成時の Si イオン注入量と形成された非晶質 Si 層の膜厚および IBIEC による単結晶化レートの関係性を調査した。その結果 Si イオン注入量が多いほど非晶質 Si 層の膜厚は緩やかに増加していき、単結晶化レートも遅くなる傾向が明らかとなった。また今回得られた結果から、イオンビームミキシングにより十分非晶質化できかつ、IBIEC をすることで初期界面を超えて単結晶化を誘起できる注入量として 1×10^{15} ions cm^{-2} が妥当であると判断した。

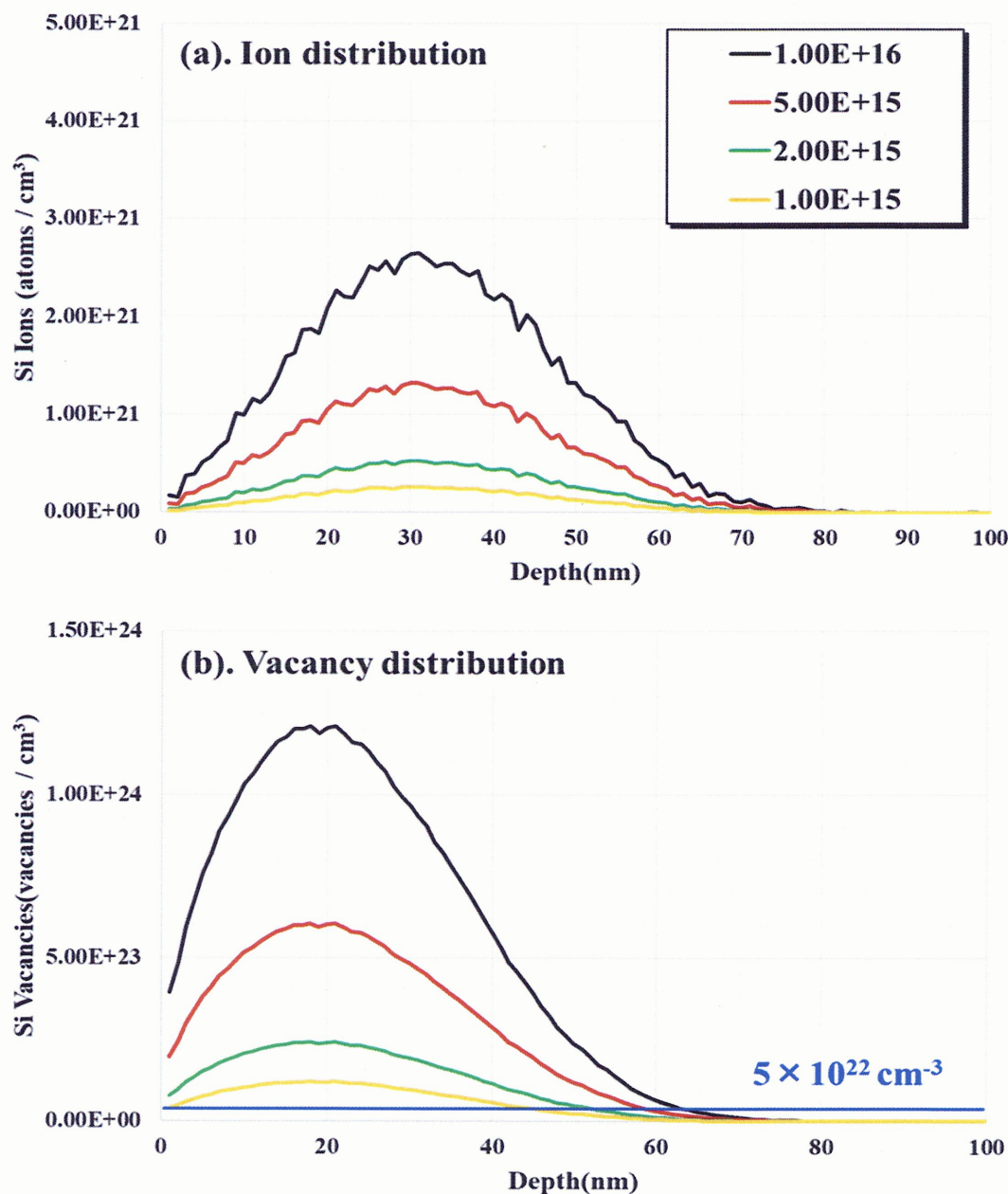


図 6.7 Si 基板に対して 20 keV で Si イオンを注入した際の TRIM シミュレーション. (a). 注入分布, (b). 欠陥分布

6.5 まとめ

本研究では非晶質 Si 層形成時の Si イオン注入量と IBIEC による単結晶化レートの関係性を明らかにするために、様々な注入量($1, 2, 5 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}$ ions cm^{-2})で非晶質 Si 層を形成し、その後同条件で IBIEC を行った。その結果、Si イオン注入量が多くなるほど IBIEC による単結晶化レートは減少していった。この単結晶化レートの減少原因は、多量な Si イオン注入による Si イオンの過剰供給や欠陥構造の変化と考えているが、明らかにするには様々な実験を重ねる必要がある。最終的に、非晶質 Si 層形成時のイオン注入量によって IBIEC による単結晶化レートは大きく影響を受けることが明らかとなった。更に今回の結果からイオンビームミキシング時の最適な注入量は 1×10^{15} ions cm^{-2} であることも見積もることができた。

参考文献

- [1] I. Golecki, G. E. Chapman, S. S. Lau, B. Y. Tsaur, and J. W. Mayer, Phys. Lett. A **71** (1979) 267.
- [2] J. Linnros, G. Holmén, and B. Svensson, Phys. Rev. B **32** (1985) 2770.
- [3] A. Kinomura, A. Chayahara, N. Tsubouchi, C. Heck, Y. Horino, and Y. Miyagawa, Nucl. Instrum. Methods B **175-177** (2001) 319.
- [4] J. Linnros, and G. Holmén, J. Appl. Phys. **62** (1987) 4737.
- [5] J. Linnros, R. G. Elliman, and W. L. Brown, J. Mater. Res. **3** (1988) 1208.
- [6] V. Heera, R. Kögler, W. Skorupa, and R. Grötzschel, Nucl. Instrum. Methods B **80/81** (1993) 538.
- [7] P. J. Schultz, C. Jagadish, M. C. Ridgway, R. G. Elliman, and J. S. Williams, Phys. Rev. B **44** (1991) 9118.
- [8] A. Kinomura, A. Chayahara, Y. Horino, Y. Mokuno, and K. Fujii, Nucl. Instrum. Methods B **106** (1995) 277.
- [9] A. Kinomura, J. S. Williams, and K. Fujii, Phys. Rev. B **59** (1999) 15214.
- [10] J. Nakata, J. Appl. Phys. **79** (1996) 682.
- [11] J. S. Williams and R. G. Elliman, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 1069.
- [12] J. Nakata, Phys. Rev. B **43** (1991) 14643.
- [13] Y. Hoshino, T. Toyohara, S. Takada, G. Yachida, and J. Nakata, Nucl. Instrum. Methods B, *in press*.
- [14] G. L. Olson and J.A. Roth, Mater. Sci. Rep. **3** (1988) 3.