

Au-Cu 相互拡散の研究

— RBS による測定 —

高知工科大学
電子・光システム工学科
成沢研究室
1010269
勝俣貞幸

目次

1) はじめに	-3-
1.1 研究の動機	
1.2 RBS 概説	
1.3 装置構成	
1.4 RBS 法の原理	
2) 実験方法	-14-
2.1 サンプル制作	
2.2 測定条件	
3) RBS による測定の結果	-21-
4) 考察	-26-
5) まとめ	-28-
参考文献	-29-
謝辞	-30-

1) はじめに

1.1 動機

拡散は半導体デバイスを作るプロセスでしばしば用いられる手法である。例えば、pn 接合ダイオードやコンピュータ等に使われているメモリ等に用いられている。このようなものに用いられている拡散プロセスの例題として Cu-Au を取り上げる。この系は半導体デバイスとは直接的には関係していないが、非常に速い拡散を示す系としてよく知られており、観察が容易で、拡散に対する理解を深めるために適当と考えられる。

1.2 RBS 概説

RBS (Rutherford backscattering spectrometry ; ラザフォード後方散乱分光) 法は、1911 年にイギリスのラザフォードが原子のモデルを調べるために行った、金の薄膜に α 線を照射して散乱した α 線を検出したという有名な実験が元となっている。この原子核同士のクーロン散乱は、ラザフォード散乱と名付けられた。

後年、粒子加速器の技術が発達し、容易にエネルギーの揃ったイオンビームが得られるようになると、多膜層の組成分析に同様の散乱実験が用いられるようになった。 H^+ や He^+ のような軽元素の高速イオンを物質中に打ち込み、物質構成中の原子の原子核とのラザフォード散乱により後方散乱されたイオンのエネルギー分析によって、物質の組成を調べるものである。結晶の構造解析にもラザフォードの方法は用いられているが、結晶に対して方向を決めてビームを入射するときにかかるシュタルクの提唱したチャネリング (channeling) 効果を用いている。そこでチャネリング法と呼ばれてるが、基本的には RBS 法と同じである。チャネリング法は RBS 法のより発展した形であると言える。これらの散乱実験は 1911 年に行われたラザフォードの実験に原理的に新しくつけ加えたものがなく、このことからラザフォード後方散乱分光と呼ばれるようになった。

RBS 法は 1955 年頃から、主に核物理関係の研究に用いられていたが、近年、半導体粒子検出器 (Solid State Detector) の開発により、エネルギー分析が容易になったこと、またイオン注入に関する研究が活発になるにつれて、注入イオンの結晶内分布を明らかにする必要性が増したことなどにより、1965 年以後急速に脚光を浴び、測定結果の発表が盛んになった。

ちなみに、アメリカのアポロ計画で月面上の石をその場で分析したのは、他ならぬこの RBS 法である。

RBS 法では、試料を構成する成分元素の同定と、深さ方向の分布を表面から数 μm のところまで約 100 Å という精度 (depth resolution) で知ることができる。しかも、少量 (数

mm 四方で厚さ数 μm 以下でよい) の試料しか必要としないうえに、それをほとんど破壊することなく (非破壊試験)、大抵の場合 1 時間以内という短時間で、十分に正確な情報を示す。

RBS 法の測定は、数百万電子ボルト [MeV] のエネルギーを持つ高速イオンを試料物質に打ち込み、後方散乱されたイオンのエネルギーを分析することにより行う。

1.3 装置構成

装置構成は大きくイオン源、加速器、分析室、検出系、データ処理部から構成される。イオン源、加速器では 1 ~ 2 [MeV] の He^+ かあるいは、 H^+ を発生させ、ビーム電流 10 [nA] 程度で直径 mm オーダーのイオンビームを発生させる。また、分析室の真空度は 10^{-6} [Torr] 程度でよく、検出器は半導体検出器を用い、測定にはマルチチャンネルアナライザーを使用している。

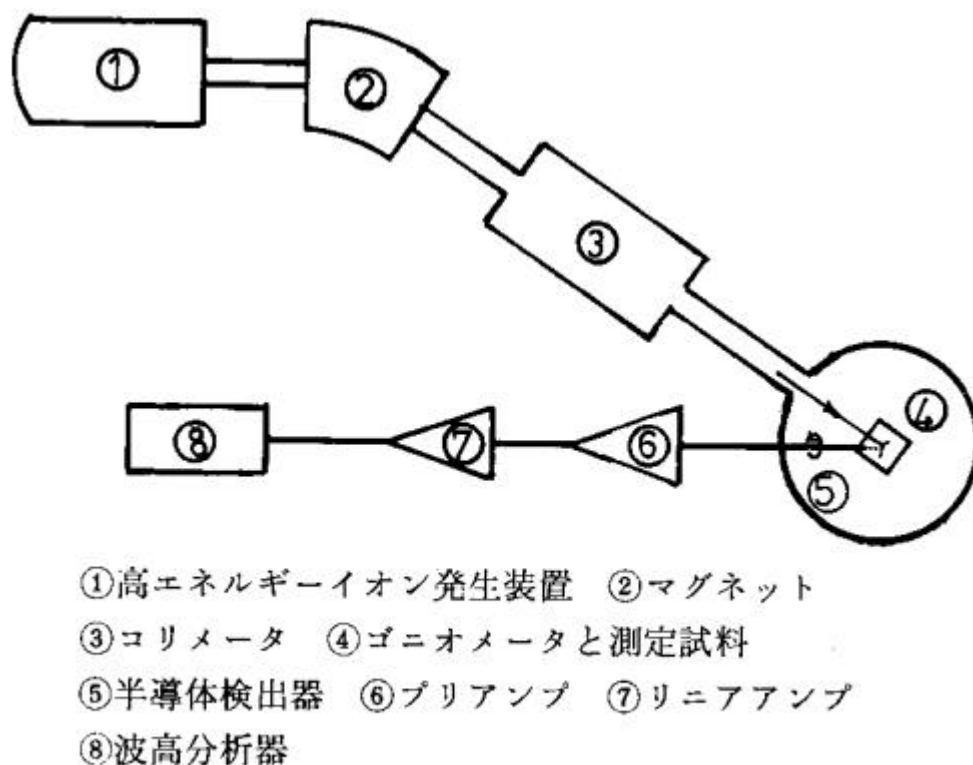


図 1 RBS 装置の概略図

RBS 法に用いられる装置の概略図を図 1 に示す。RBS 装置は、1) イオン加速器、2) 偏向マグネット、3) 散乱チェンバ、および、4) エネルギー分析系より構成される。

1) イオン加速器

イオン加速器には通常 Van de Graaf 型加速器が用いられるが、本研究で用いたのはシェンケル回路を用いた静電加速器であり、タンデム型加速管である。

2) 分析マグネットとコリメータ

入射イオンビームは、その種類および方向を揃えなければならない。そのために磁場を用いて質量およびエネルギー分析を行ない、コリメータを用いてビームの平行度を高める。コリメータとしては、通常 1mm 径程度の複数のスリット板を、適当な間隔（数 m）をおいて設置する。

3) 散乱チェンバ

チャネリング現象を利用した RBS 測定を行なうには、イオンビームの方向と試料の結晶軸方向とを 0.1° 程度の精度で合わせることが必要である。このため、試料はゴニオメータと呼ばれる 2 軸あるいは 3 軸回転機構上に取りつけられる。図 2 は 3 軸ゴニオメータの例である。また、SSD は散乱チェンバ内に散乱角が 180° に近くなるように設置される。

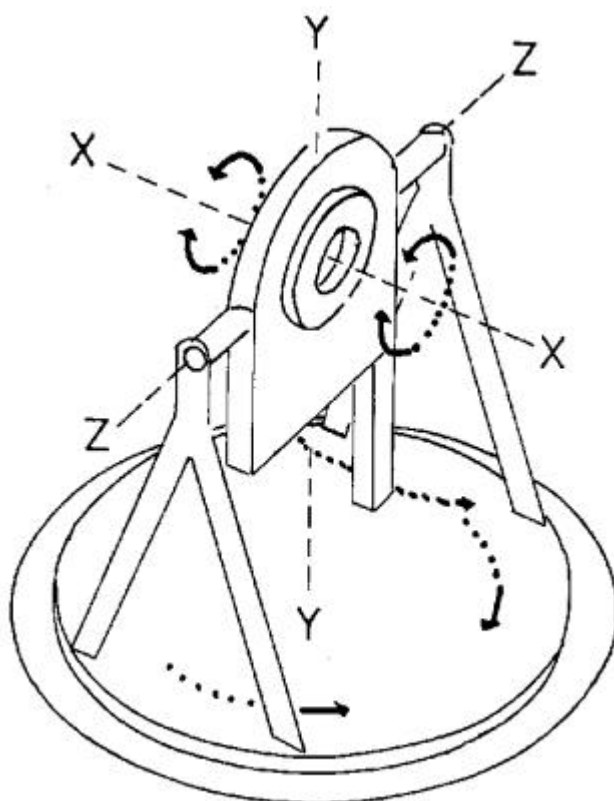


図 2 3 軸ゴニオメータ

4) エネルギー分析測定系

散乱されたイオンは、SSD によってエネルギーに比例した電荷量に変換され、プリアンプとリニアアンプによって増幅、および波形整形を受けた後、多重波高分析器 (MCA) によってエネルギー分析される。

なお、次に示す図 3 は今回の研究で使用した RBS 装置である。

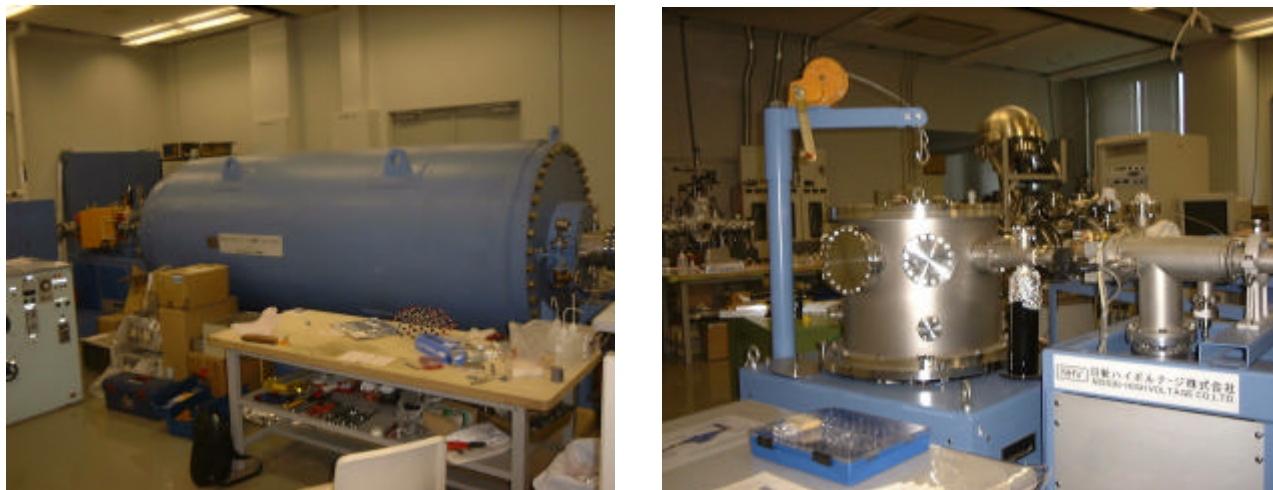


図 3 RBS 装置

1.4 RBS 法の原理

さて、RBS 法は固体（試料）にエネルギーの揃ったイオンを照射し、後方に散乱されてくる粒子（エネルギー保存則から照射したイオンしか後方には散乱されない）のエネルギー分析を行うものである。固体にイオンを照射するといくつかの反応が起こり得るが、用いるイオンの種類とエネルギーを選択することにより、標的原子の電子軌道の遷移や原子核との核反応を伴わない、純粋に原子核との静電エネルギーによる散乱を引き起こす場合のみ取り扱う。この場合、散乱の相手は原子核であり、従って原子核の情報のみが選択して得られる。散乱の条件は運動量保存則とエネルギー保存則が成立することであり、これから図 4 のような直感的なビリヤード衝突のイメージを考えればよい（ただし衝突の際に加わる力は撃力ではなくクーロン力）。

図 4 より、衝突前の入射粒子の質量を m_1 、速度を v_0 （この方向に x 軸をとる）、エネルギーを E_0 とし、衝突後の速さを v_1 、散乱角を θ 、エネルギーを E_1 とする。また標的原子の質量 m_2 、衝突前は静止していてエネルギーは 0、衝突後の速さを v_2 、移動方向を ϕ とすると、
エネルギー保存則から、

$$\frac{1}{2}m_1v_0^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2$$

運動量保存則から

$$m_1v_0 = m_1v_1 \cos\theta + m_2v_2 \cos\phi$$

$$0 = m_1v_1 \sin\theta - m_2v_2 \sin\phi$$

ここで、 $E_0 = \frac{1}{2}m_1v_0^2$, $E_1 = \frac{1}{2}m_1v_1^2$ である。これは、ビリヤードの二つの

球が衝突した場合と（衝突の際に働く力の種類は別にして）全く同じである。

これから散乱前のエネルギー E_0 と散乱後のエネルギー E_1 の比を求めると

$$\begin{aligned} \frac{E_1}{E_0} &= \left\{ \frac{m_1 \cos\theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta}}{m_1 + m_2} \right\}^2 \\ &= \left\{ \frac{\cos\theta + \sqrt{a^2 - \sin^2\theta}}{1 + a} \right\}^2 = K \quad (1) \\ &\quad \left(a = \frac{m_2}{m_1} \right) \end{aligned}$$

となる。

式（1）を見ると、標的原子の質量 m_2 が異なると、散乱イオンのエネルギー E_1 が異なることがわかる。これから散乱イオンのエネルギー分析をすることで、標的原子の質量分析、つまり元素分析ができる。式（1）の K のことを通常、散乱定数（kinematic factor）といい、RBS 法では最も大切な値の一つである。この値は元素ごとに同位体比で荷重平均して表に示されている。

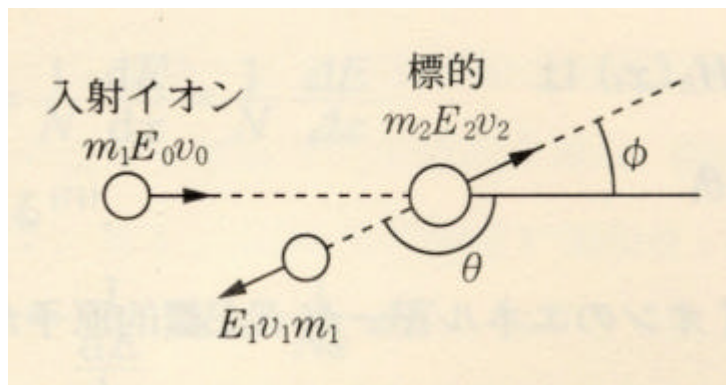


図 4 2体弾性衝突モデル

さて、図 4 の模式図で表した衝突は、実際の場合、クーロン力で計算される。散乱角 θ が 90° を越える後方散乱の場合、この近似は正確に成り立ち、これから微分散乱断面積 $d\sigma/d\Omega$ が式 (2) のように計算で得られる。これを用いて散乱イオン収量から標的原子の量も計算すれば計算課程に何のパラメータも仮定も入っていないので、正確にその絶対量を求めることができる。これが RBS 法は本質的に定量的な手法であるといわれるゆえんである。なお、高速のイオンビームを用いると多重散乱の確率はほとんど 0 である。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 q^2}{16\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2\theta} + \cos\theta \right\}^2}{\sqrt{1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2\theta}} \quad (2)$$

ここで Z_1, Z_2 は入射イオンおよび標的原子の原子番号、 q は電子の電荷の絶対値、 E_0 は入射イオンのエネルギーである。(2) 式で、 $q^2 / (16\pi\epsilon_0)^2 = 3.600 \times 10^{-14} [\text{MeV}\cdot\text{cm}]$ なので、入射イオンのエネルギー E_0 が MeV の単位で与えられると、 $d\sigma/d\Omega$ を cm^2 または b (バーン) と呼ばれる 10^{-24}cm^2 の単位で即座に求めることができる。

ある深さ x_i (そこでの入射イオンのエネルギーは E_i になっているとする) における厚さ τ_i の領域に元素 A の原子が N_A 個存在するとき、RBS スペクトルにおけるそれら N_A 個の原子による散乱イオンの収量 $H_A(x_i)$ は

$$H_A(x_i) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A (E_i) \Omega Q N_A \tau_i / \cos\theta_1 \quad (3)$$

で与えられる。ここで $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_A \{E_i\}$ はイオンのエネルギーが E_i 、標的原子が A のとき

の微分散乱面積、 Ω は検出器の立体角、 Q は入射イオンの総数でイオン電流と積算時間から求められる。 θ_1 は試料表面の法線方向から測ったイオン入射角である。式 (3) から、注目する元素 A の N_A を深さ x_i の関数として求めることができる。しかしそのためには、入射イオンが試料中を通過する際に単位距離あたりに失うエネルギー損失量について知らなければならない。

そこで、イオンのエネルギーと深さの関係をエネルギー損失量を用いて定式化する。試料に入射したイオンは、ほとんど直衝突といえるほどに原子の核の近くを通らなければ後方散乱されず、それ以外の場合には単に軌道が僅かに曲げられるだけである。その様子を図 5 に示す。B、C、D イオンはそれぞれ表面原子、熱振動している内部原子、格子間原子によって散乱されているが、ほとんどのイオンは試料中を通過する。このように、圧倒的多数のイオンは僅かに軌道を修正されながら結晶内部を突き進んでいく。そ

の際、結晶中に充満している電子にエネルギーを与えながら、イオンはエネルギーを失いつつ進んでいく。

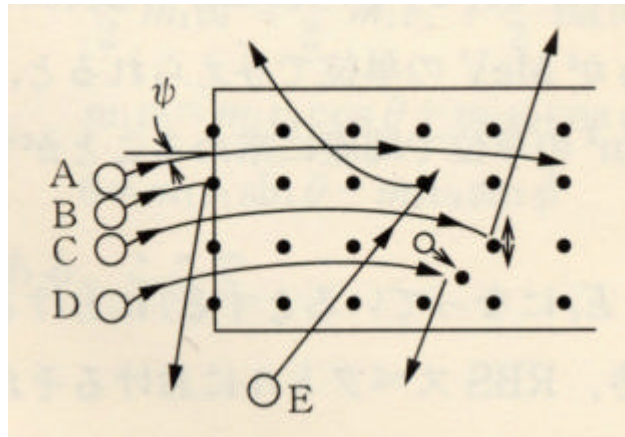


図 5 結晶に粒子を入射させるときの模式図

その結果、運動エネルギーを使い果たしたところで止まることになる。このときまでに移動した距離の平均値を飛程 (range) というが、エネルギーを受け取るのは原子の核だけでなく、電子もまたエネルギーを受け取る。実は電子に与えられるエネルギーの方が圧倒的に大きい。いずれにせよ、入射イオンは試料中を移動すると、あるエネルギーを失う。これを阻止能といい、 Δx 進んだときに失うエネルギー ΔE を規格化した $\Delta E / \Delta x$ で表す。より一般的には $\Delta x \rightarrow 0$ のときの dE / dx を用いる。 dE / dx は、物質の構造や密度によって値が異なるので、単位面積にその物質の一つの原子が存在するときに生じるエネルギー損失の値 ε (阻止断面積) を実験や理論計算から得て dE / dx を求める。両者の関係は物質の原子密度 N を用いて

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = \frac{1}{N} \frac{\Delta E}{\Delta x}$$

で表される。

$$\Delta x = \frac{1}{\frac{dE}{dx}} \Delta E = \frac{1}{N\varepsilon} \Delta E$$

であるから、入射エネルギー E_0 に対して減衰したエネルギー E が分かれば、その間に進んだ距離 x が

$$x = \int_{E_0}^E \frac{1}{\frac{dE}{dx}} dE = \int_{E_0}^E \frac{dE}{N\varepsilon} \quad (4)$$

と求まる。実際の RBS スペクトルにおいては、試料の内部で散乱されたイオンが失ったエネルギーは、行きと帰りの両方の距離に依存するので、スペクトル上で ΔE だけエネルギーが減衰した位置に対応する散乱が起こった深さ x は

$$\Delta E = [s_0] x = N[\varepsilon_0] x \quad (5)$$

で表される。ここで $[s_0]$ はエネルギー損失因子、 $[\varepsilon_0]$ は阻止断面積因子である。それらの形は

$$\begin{aligned} [s_0] &= \left[\frac{K_{m_2}}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \langle E_0 \rangle + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \langle K_{m_2} E_0 \rangle \right] \\ [\varepsilon_0] &= \left[\frac{K_{m_2}}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \langle E_0 \rangle + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon \langle K_{m_2} E_0 \rangle \right] \end{aligned} \quad (6)$$

である。ここで、 $\varepsilon(E)$ はエネルギー E における ε の値であり、これは既存の表や多項式に展開された係数を使って求めることができる。こうして $[\varepsilon_0]$ が求まる。

以上の結果を組み合わせると、式 (3) の τ_i を求めることができる。 τ_i は RBS の計測に普通に用いられるマルチチャンネルアナライザー (MCA) の 1 チャンネル当たりのエネルギー幅 ξ に対応した距離であるとする、式 (3) は既知量のみを含む

$$H_A \{x_i\} = \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \langle E_i \rangle \Omega Q N_A \frac{\xi}{N[\varepsilon_0] \cos\theta_1} \quad (7)$$

で表される。

実際例

いま、Cu の結晶表面に Au を蒸着して厚さ d ($\sim$ 数 μm) の Au 膜をつけたとする。入射エネルギー E_0 の He^+ 粒子の一部は試料の表面で Au 原子により散乱されるが、このうち θ (180° に近い) 方向に散乱された粒子のみが検出器中に $E'(0) = K_{\text{Au}} E_0$ のエネルギーで飛び込んでくる。一方、表面より t の位置 ($t < d$) にある Au 原子によって散乱されてから検出器に飛び込む粒子のエネルギーは、前述の理由から $E'(t) = K_{\text{Au}} E_0 - t \cdot [S]_{\text{Au}}$ となり、 $t \cdot [S]_{\text{Au}}$ だけ $E'(0)$ ($= K_{\text{Au}} E_0$) より低くなっている。この $[S]_{\text{Au}}$ は Au による「後方散乱エネルギー損失係数 (energy loss parameter)」または「 $[S]$ 因子」と呼ばれ、Au 膜の電子阻止能 (dE/dx (Au)) を用いることにより次式で与えられる。

$$[S]_{Au} = K_{Au} \left. \frac{dE}{dx(Au)} \right|_{K=E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx(Au)} \right|_{K=K_{Cu}E_0} \quad (8)$$

ここで、 $dE / dx (Au) \big|_{K = E_0}$ (または $K_{Au}E_0$) は He^+ エネルギー (E) が E_0 (また $K_{Au}E_0$) のときの Au による電子阻止能、すなわち $(dE / dx (Au))_e$ の値である。上式で、第 1 項は往路での、第 2 項は復路でのイオンのエネルギー損失に対応する。

したがって、深さ d に存在する (つまり Au 膜の裏面) Au 原子から散乱される粒子は、 $K_{Au}E_0$ より $\Delta E = d \cdot [S]_{Au}$ だけ低いエネルギーをもつことになるので、結局 Au 膜全体からの後方散乱粒子のエネルギースペクトルは図 6 (b) の様になる。また、スペクトルの高さ (Y_{Au} : RBS yield) は原子濃度 N_{Au} 、ラザフォード散乱断面積 ($\sigma_{Au} \propto (Z_{Au} / E)^2$: ただし、 Z_{Au} は Au の原子番号) および $[S]_{Au}$ の逆数に比例する。すなわち、 K を実験条件で決まる定数として、 $Y_{Au} = K N_{Au} \sigma_{Au} / [S]_{Au}$ である。また、Au 膜の下にある Cu 基板によるエネルギースペクトル (図 6 (a) の実線) は、Au 膜でカバーされていない Cu のそれと比べると全体が低エネルギー側にずれる。これはいうまでもなく、 He^+ 粒子が Au を通過して Cu に達して散乱され、また Au を通って検出器に飛び込む間のエネルギー損失による。なお、 Y_{Au} は $Y_{Au} = K \sigma_{Au} / \varepsilon_{Au}$ とも書ける。ここで、 ε_{Au} は「Au 原子 (1 個) による阻止断面積 (stopping cross-section)」と呼ばれる。この ε_{Au} と $[S]_{Au}$ との関係は、 $[S]_{Au} = N_{Au} \varepsilon_{Au}$ である。それは上の $[S]_{Au}$ の様に Au 膜のもつ電子阻止能で決まり、しかもこの阻止能は、その意味から考えて (Au) 原子濃度 N_{Au} に当然比例するからである。

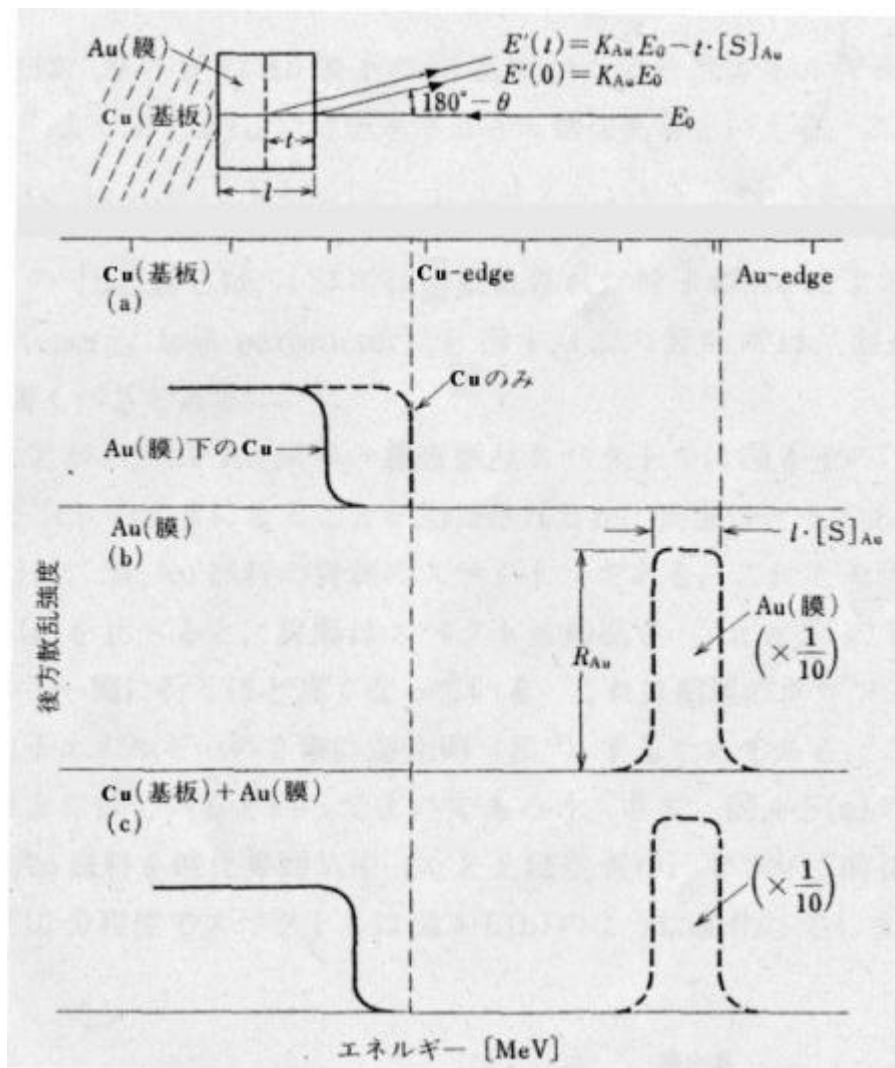


図 6 Cu (基板) + Au (薄膜) 試料のスペクトルの例

エッジ (edge) について

試料表面に存在する (つまり、ここに粒子が到着するのにエネルギーの損失がないという意味で) 原子により散乱される時のエネルギーを指すもので、散乱定数 K_A をもつ A 原子により拡散されるエネルギー $E'_A(0) = K_A E_0$ を「A 原子-エッジ」と呼ぶ。これを使えば、厚さ d の Au 膜下の Cu 基板からの散乱エネルギーの最高値は「Cu -エッジ」より、 $d \cdot [S_{Cu}]$ だけ低エネルギー側にあるといえる。ここで、

$$[S_{Cu}]_{Au} = K_{Cu} \left. \frac{dE}{dx(Au)} \right|_{E=E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx(Au)} \right|_{E=K_{Cu}E_0} \quad (9)$$

である。この $[S_{Cu}]_{Au}$ とは、「Au で後方散乱された粒子の Au によるエネルギー損失係数 (energy loss parameter)」を指す。この意味では前出の $[S]_{Au}$ は $[S_{Au}]_{Au}$ と書くべき

である。

以上の事から、Cu-Au 試料の後方散乱スペクトルは図 6 (a) と (b) を重ね合わせた (c) のようになることが期待される。

チャネリング効果

単結晶に高速イオンを、その入射方向が、例えばその結晶の $\langle 110 \rangle$ 軸方向の如く、低指数結晶軸に平行に入射させる場合、(これを aligned 方向と呼ぶ)、RBS yield は、そうでない場合 (random 方向) に比べて約 2 桁も減少する。この事は図 7 のダイヤモンド型結晶を、 $\langle 110 \rangle$ 軸方向およびこの方向から 10° ずれたところからそれぞれ眺めてみると、ある程度の察しがつくであろう。もちろん、前者が aligned、後者が random の方向である。結晶内に原子(核)の柱で囲まれた大きな空間があることが分かる。これをチャネル(channel)と呼ぶ。このチャネル軸との角度が約 1° 以内(したがって、ほぼ軸に平行)でチャネル内に飛び込む高速イオンは、チャネルを構成する原子核柱と連続的に相互作用する(クーロンの反発力を受ける)結果、ラザフォード散乱の確率が大幅に低下する。これがいわゆるチャネリング効果である。

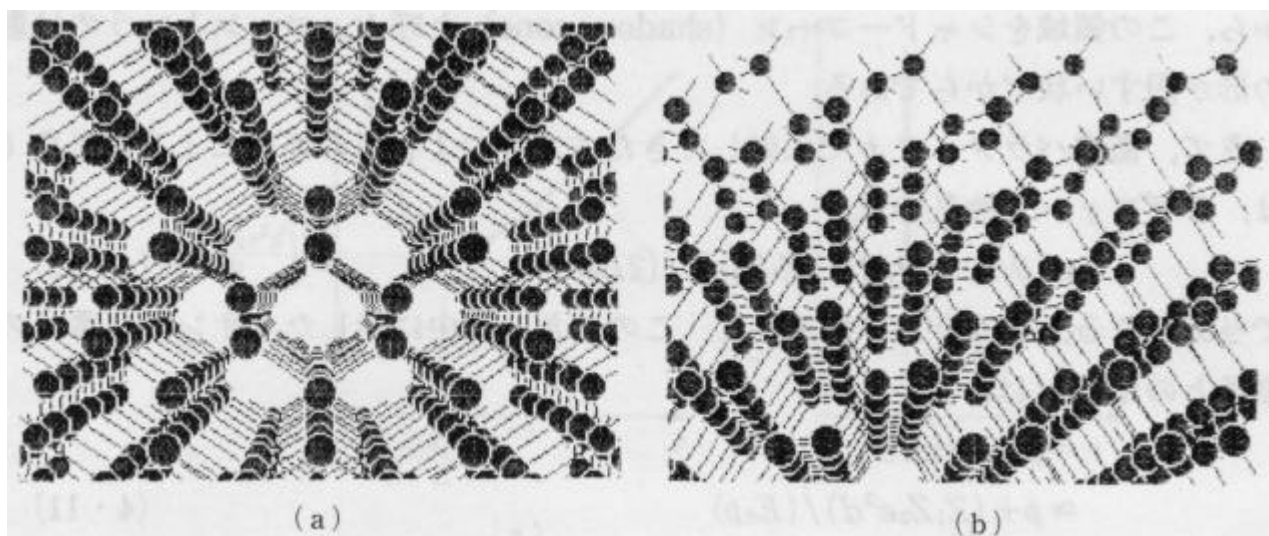


図 7 ダイヤモンド型結晶の原子配列

(a) $\langle 110 \rangle$ 方向から見たもの、チャネルが見られる

(b) $\langle 110 \rangle$ 方向から約 10° ずれた方向から見たもの (random 方向)、チャネルがなくなる

以上が RBS 法の原理である。

2) 実験方法

2.1 サンプル制作

まずサンプルを準備するために、通常の真空装置で用いられているガスケット (Cu) を約 1cm 角に切断したものを 7 個作り、コンパウンドで Cu 板の表面を研磨した。この時、Cu 板の厚さは約 2mm である。

次に、真空槽に縦ベルジャー式縦型真空槽を使用した蒸着装置で 7 個のサンプルに Au を蒸着させた。図 8 は蒸着装置の概略図である。

蒸着装置の構成

縦ベルジャー式縦型真空槽とは、ベルジャーを垂直に構えたものの事である。蒸着源 (ボート) はベースプレート上に取り付けられている。基板取付治具として固定ドームまたは回転ドームを使用する。これらの治具により、小さな面積の基板に対し高い生産性と膜厚の均一性が得られる。蒸着物質が取り付けられたボートに電流を流し、蒸着物質を発熱、蒸発させる事により、上方に取り付けられたサンプルに蒸着させる。

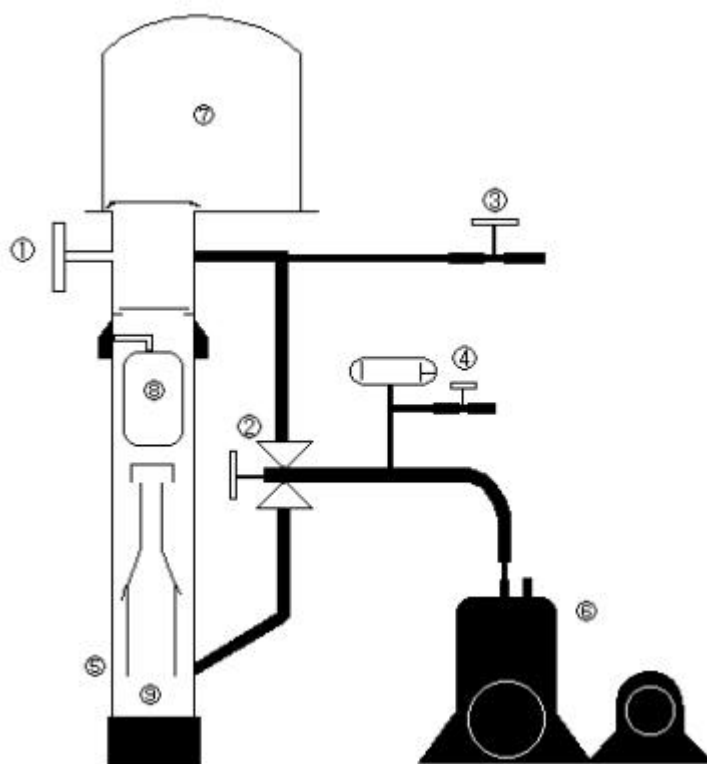


図 8 蒸着装置の概略図

- ①：ベルジャーの栓 ②：ポンプ切り替え (ロータリーポンプ、ディフュージョンポンプ)
③：ベルジャーの栓 ④：ガイスラー管の栓 ⑤：ディフュージョンポンプ ⑥：ロータリーポンプ
⑦：ベルジャー ⑧：液体窒素 ⑨：油

ベルジャー内を真空にするために、ロータリーポンプで荒引きし、大気圧から 10 [Pa] 程度まで気圧を下げる。その後、ディフュージョン（油拡散）ポンプで本引きする。約 10^{-9} [Pa] まで気圧を下げる。

図 9 はベルジャー内部の模式図である。サンプルとボート、サンプル同士の位置関係を示した。

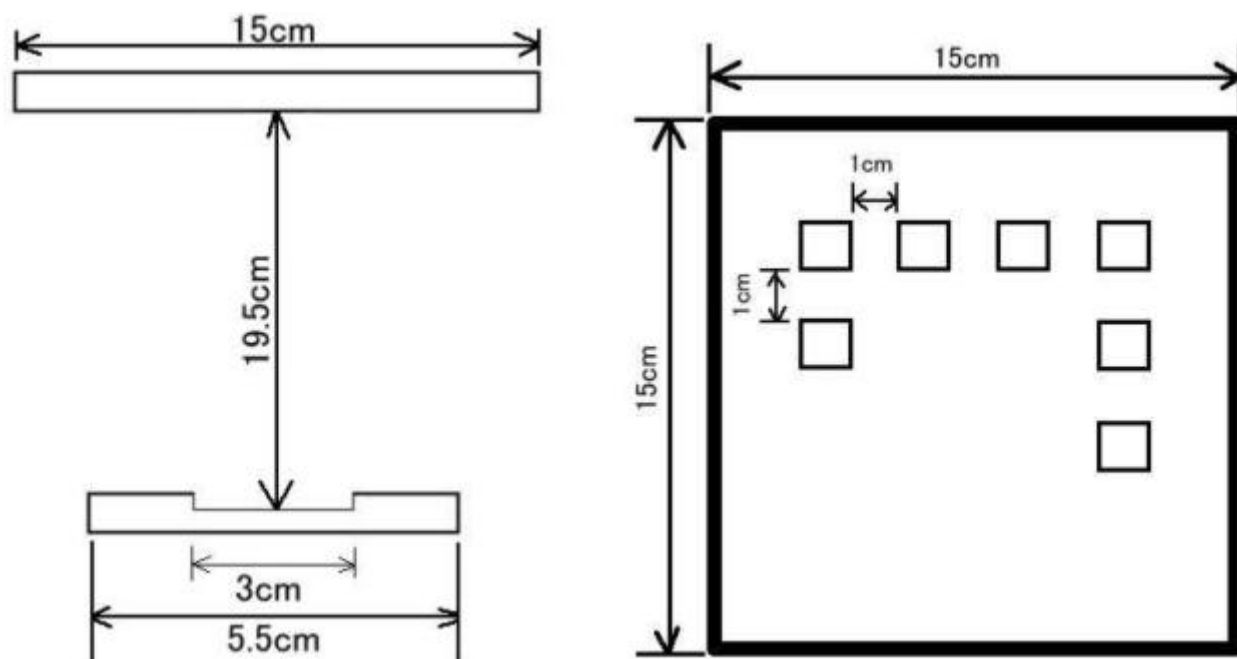


図 9 ベルジャー内部の模式図

ボートとサンプルホルダー（左）、サンプルホルダーとサンプル（右）

蒸着条件

蒸着させる膜厚は、次の式で決定される。

$$2\pi d^2 \times t = \text{Auの体積}$$

ここで d はボート（蒸着源）とサンプル間の距離、 t は蒸着された（この場合は Au の）膜厚である。

この式に以下のパラメーターを代入する。

ボートから Cu 基板までの距離 d : 19.5 [cm]

Au の体積 : $1.45 \times 10^{-2} \text{ [cm}^3\text{]}$

なお、Au は円筒状だったので、体積は以下のパラメーターから求めた。

Au の直径 : 0.1 [cm]

長さ : 1.85 [cm]

以上より、

$$t = 6.08 \times 10^{-6} \text{ [cm]} \\ 61 \text{ [nm]}$$

となった。しかし、シミュレーションソフトを用いて膜厚を計算した結果、Au の膜厚は約 39 [nm] であった事が分かった。これは、Au がボートから飛ばされ始めてから、シャッターを開けるタイミングが遅かった事が考えられる。

図 10 は、本研究で使用した蒸着装置である。



図 10 本研究で使用した蒸着装置

蒸着した Au-Cu 板を、ホットプレートで 400 [K] (127 °C)、550 [K] (277 °C) でそれぞれ 100 [s]、1000 [s]、10000 [s]、空気中で熱処理した。

熱処理条件

まずホットプレートの上に厚さ 1mm のアルミ板を置いた。ホットプレートの温度を上げ、アルミ板を 400 [K]、もしくは 550 [K] まで暖めた。アルミ板の温度はサーモメーターで計測した。その状態でサンプルをアルミ板に置き、熱処理を開始した。サンプルをアルミ板に置いた瞬間から取り上げるまでの時間を熱処理時間 [s] とした。以下に示す図 11 はホットプレートの温度と熱処理時間の関係である。実線の部分は、サンプルをアルミ板上に乗せていた部分である。破線の部分にはサンプルをアルミ板上に乗せていない。また、図 12 は熱処理時の温度測定方法などを示したものである。

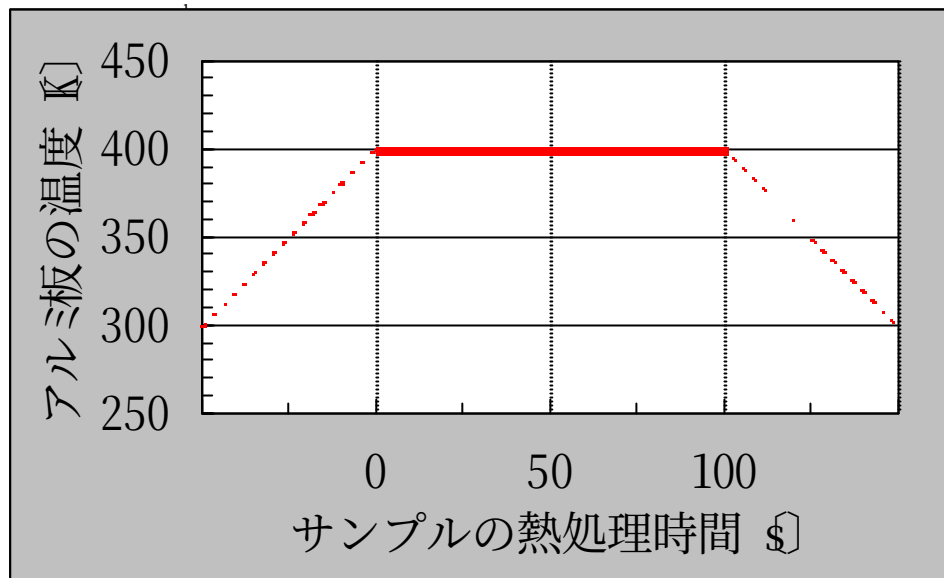


図 11 ホットプレートと熱処理時間の関係 (400 [K] 100 [s] の場合)

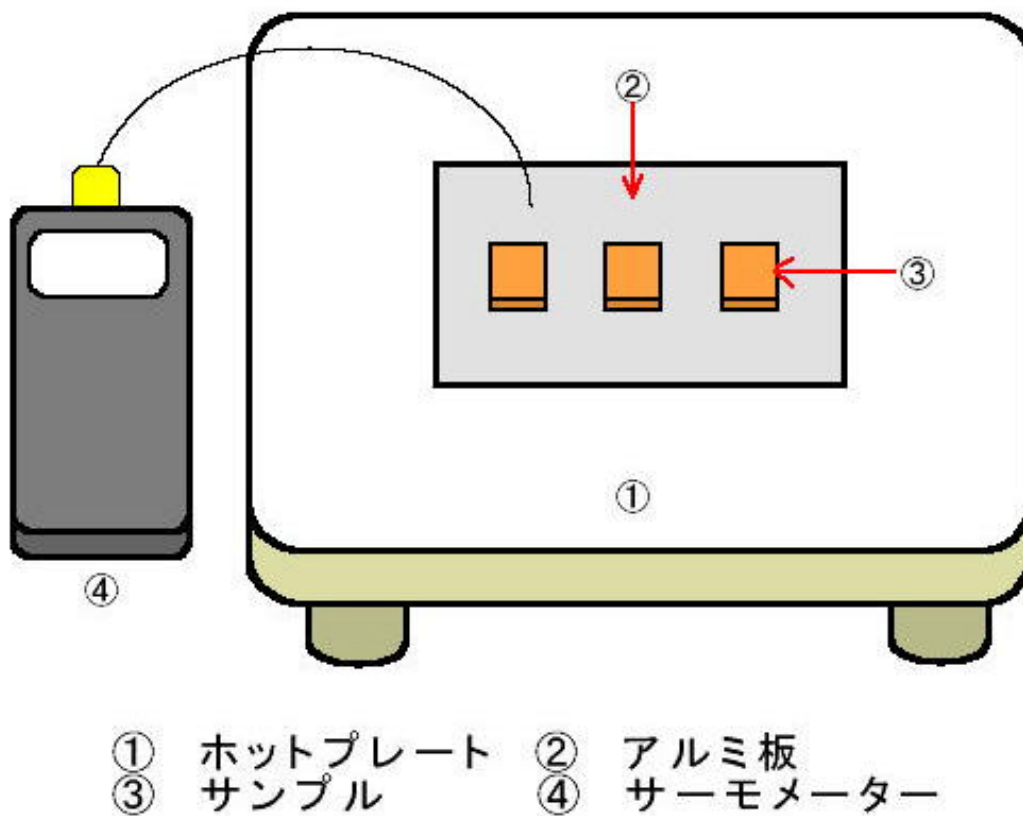


図 12 熱処理の方法

以上の課程で完成したサンプルを以下に示す。なお、②～⑦は熱処理時の条件である。

- ① 300 [K] (蒸着したままで熱処理していないもの)
- ② 400 [K]、100 [s]
- ③ 400 [K]、1000 [s]
- ④ 400 [K]、10000 [s]
- ⑤ 550 [K]、100 [s]
- ⑥ 550 [K]、1000 [s]
- ⑦ 550 [K]、10000 [s]

図 13、14 は熱処理後のサンプルである。サンプルを見比べてみると、表面に黒いものが見られるサンプルがある事が分かる。550 [K] の 1000 [s]、10000 [s] の表面には黒いものが付着し、所々剥がれているのが確認できるが、これは熱処理した際にできた酸化膜であると考えられる。



図 13 400 [K] にて熱処理後のサンプルと熱処理をしていないサンプル
(下段左から 100 [s]、1000 [s]、10000 [s]、上段は熱処理をしていないもの。)

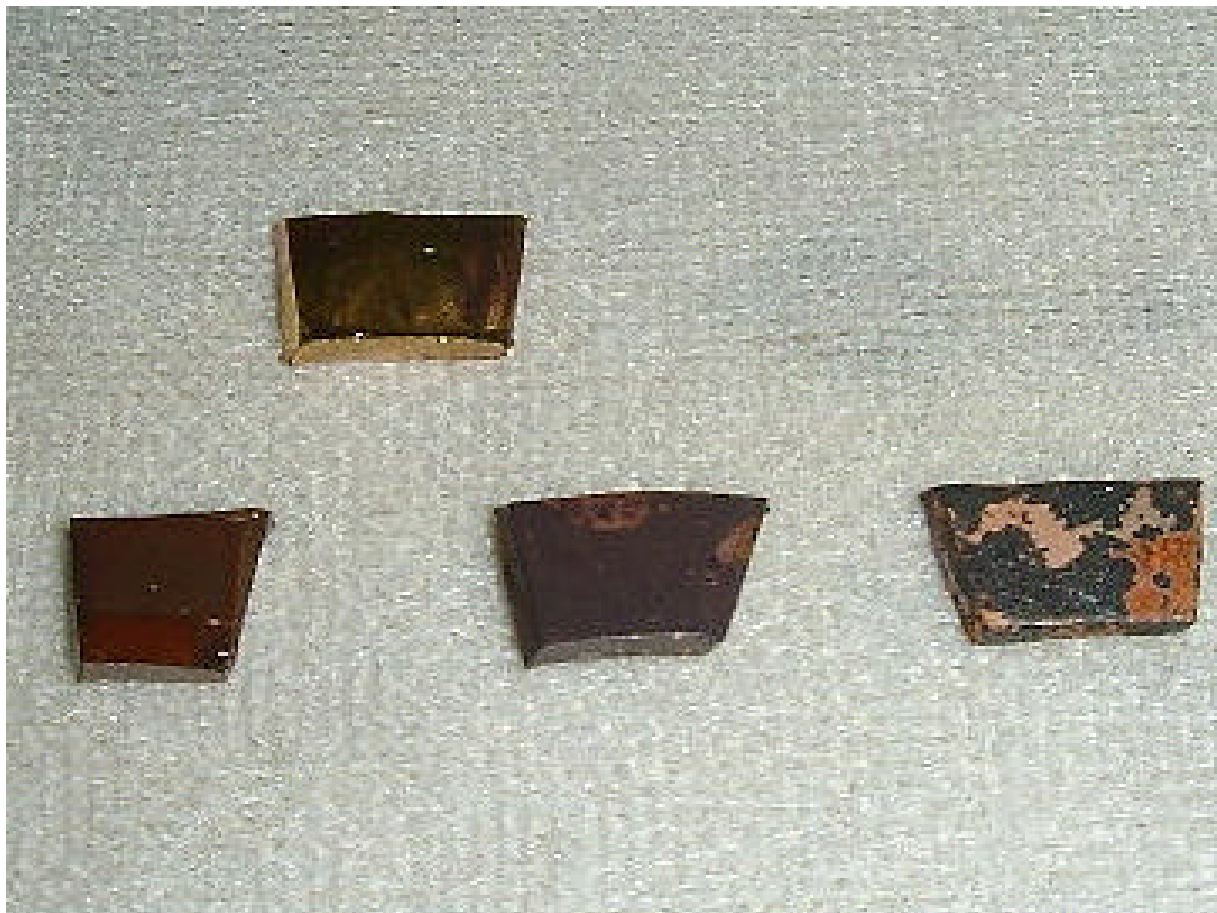


図 14 550 [K] にて熱処理後のサンプルと熱処理をしていないサンプル
(下段左から 100 [s]、1000 [s]、10000 [s] 上段は熱処理をしていないもの。)

2.2 RBS の測定条件

測定条件は以下の通りである。

入射イオンビーム	: He^+
入射イオンエネルギー	: 2MeV
測定方法	: random
Tilt 角度 (x 軸)	: 5.0 °
(y 軸)	: 0.0 °
スキャンスタート角度	: 0.0 °
スキャンストップ角度	: 360.0 °
スキャンステップ	: 1.0 ° / Step
固定検出器角度	: 168 °
チャージ量	: 10 μ C (1 つのスペクトルあたり)

Tilt 角度について説明する。Tilt 角度とは、サンプルホルダーの x 軸方向、y 軸方向の角度である。

次にスキャンスタート角度、スキャンストップ角度、スキャンステップについて説明する。これはサンプルに向けて打ち込まれるイオンビームの角度を意味する。だが、イオンビームの角度は固定されているので、サンプルホルダーを x 軸、y 軸でそれぞれ回転させて角度を変えている。スキャンステップとはイオンビームを打ち込む角度の間隔である。以上の事をまとめたものが図 15 である。

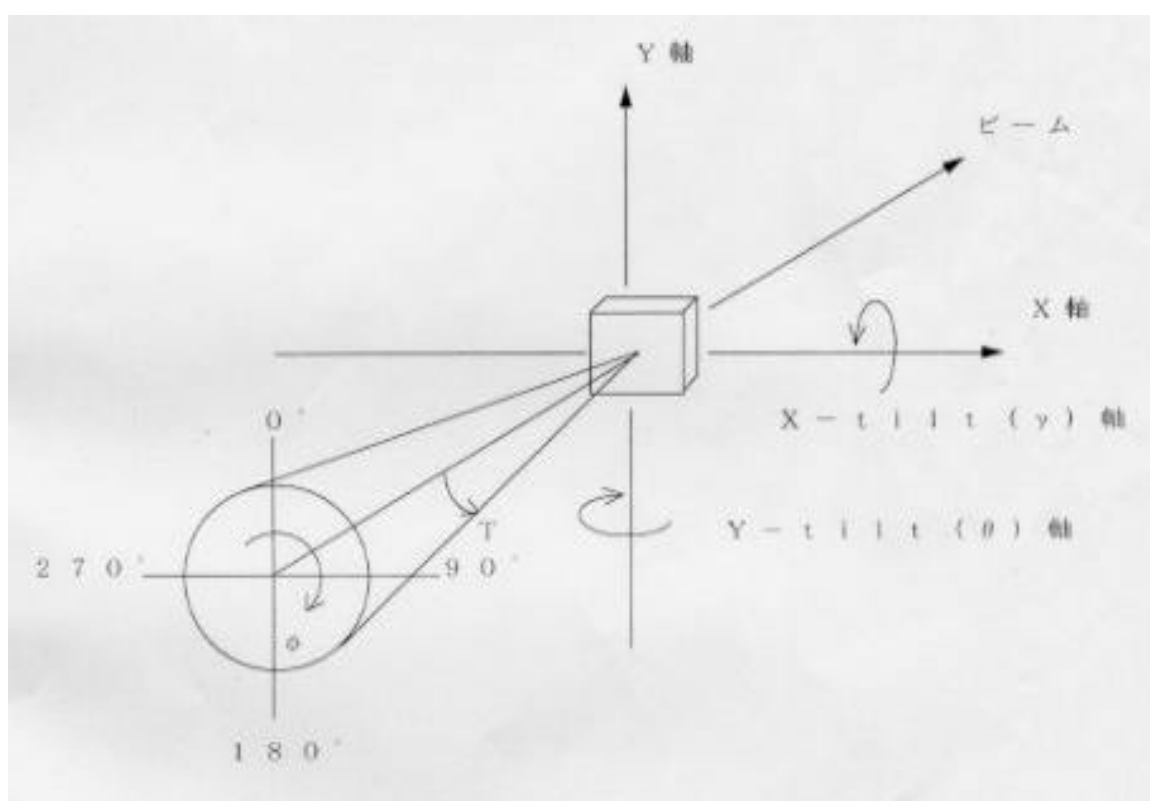


図 15 軸の定義

ちなみに、1mm φ中のサンプル表面に

$$\frac{10 \times 10^{-6}[\text{C}]}{1.6 \times 10^{-19}[\text{C}]} = 6.25 \times 10^{13} \text{ 個}$$

の He^+ イオンが打ち込まれたことになる。これを面積密度にすると、 $7.96 \times 10^{15} \text{ 個} / \text{cm}^2$ となる。 Au の表面原子密度は $1.20 \times 10^{15} \text{ 個} / \text{cm}^2$ であるから、数の上では He^+ が多いが、 He^+ イオンが Au 表面の原子に当たる確率は極めて低いので、イオン照射によるサンプルの損傷は極めて小さい（すなわち非破壊検査）と考えて良いことは明らかである。

3) RBS による測定の結果

RBS から得られるスペクトルについて述べる。スペクトルの横軸 (Energy) はイオンの散乱エネルギーに相当し、スペクトルは重い元素ほど高エネルギー側に、軽いほど低エネルギー側に現れる。また、深さ方向のプロファイルを示しており、膜厚の情報が含まれている。縦軸 (Yield) は固定検出器で検出されたイオンの個数で、散乱強度に相当し、組成比の情報が含まれている。同じ原子の個数でも重い元素の方が散乱強度は強い。

① 300 [K] (蒸着したままで熱処理していないもの)

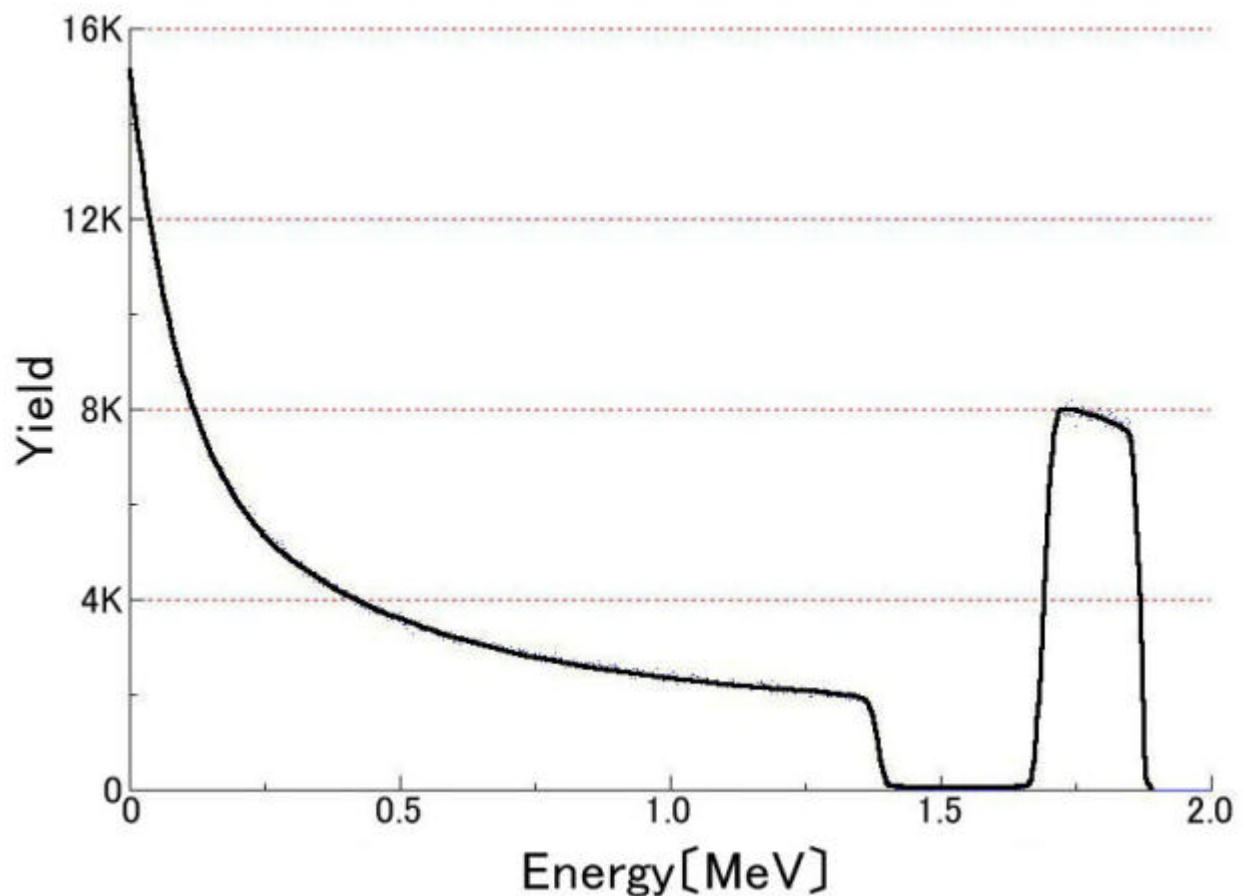


図 16 300 [K] (蒸着したままで熱処理していないもの) のスペクトル

② 400 [K] 100 [s] ③ 400 [K] 1000 [s] ④ 400 [K] 10000 [s]

図 17 は上から順に①、②、③、④のスペクトルである。図では分かりやすいように、計測されたスペクトルの点を線でつないでいる。拡散している様子がほとんど見られない。なお、赤、緑、青の 3 本の線があるが、これは順に Au のエッジ、Cu のエッジ、O のエッジである。

スペクトル②

①とほぼ変わらないスペクトルが得られたように見えるが、1.5 ～ 1.7 [MeV] あたりが①とは違う。これは拡散している証拠である。Au のスペクトル側に Cu のスペクトルが入り込んでいるのでこのようなデータが得られると考えられる。

スペクトル③

②のスペクトルと比較して、Au ピークの幅が狭くなっているように見える。これから拡散している事が分かる。Cu のスペクトルに着目してみると、②よりも高エネルギー側に移動していることが分かる。しかし、Au を蒸着した際に膜圧が均一にならなかったことも考えられる。また、Cu のエッジ付近に微妙に信号が検出されている。このことから、微量の Cu がサンプル表面まで出てきたと言える。

スペクトル④

②、③のスペクトルと比較して、さらに Au ピークの幅が狭まっているのがわかる。このスペクトルの場合、Cu のエッジが③よりもさらに高エネルギー側に移動している。また、③のスペクトルと同様に Cu のエッジ付近に信号が検出されている。このことから、③よりもさらに拡散が進んでいることが分かる。

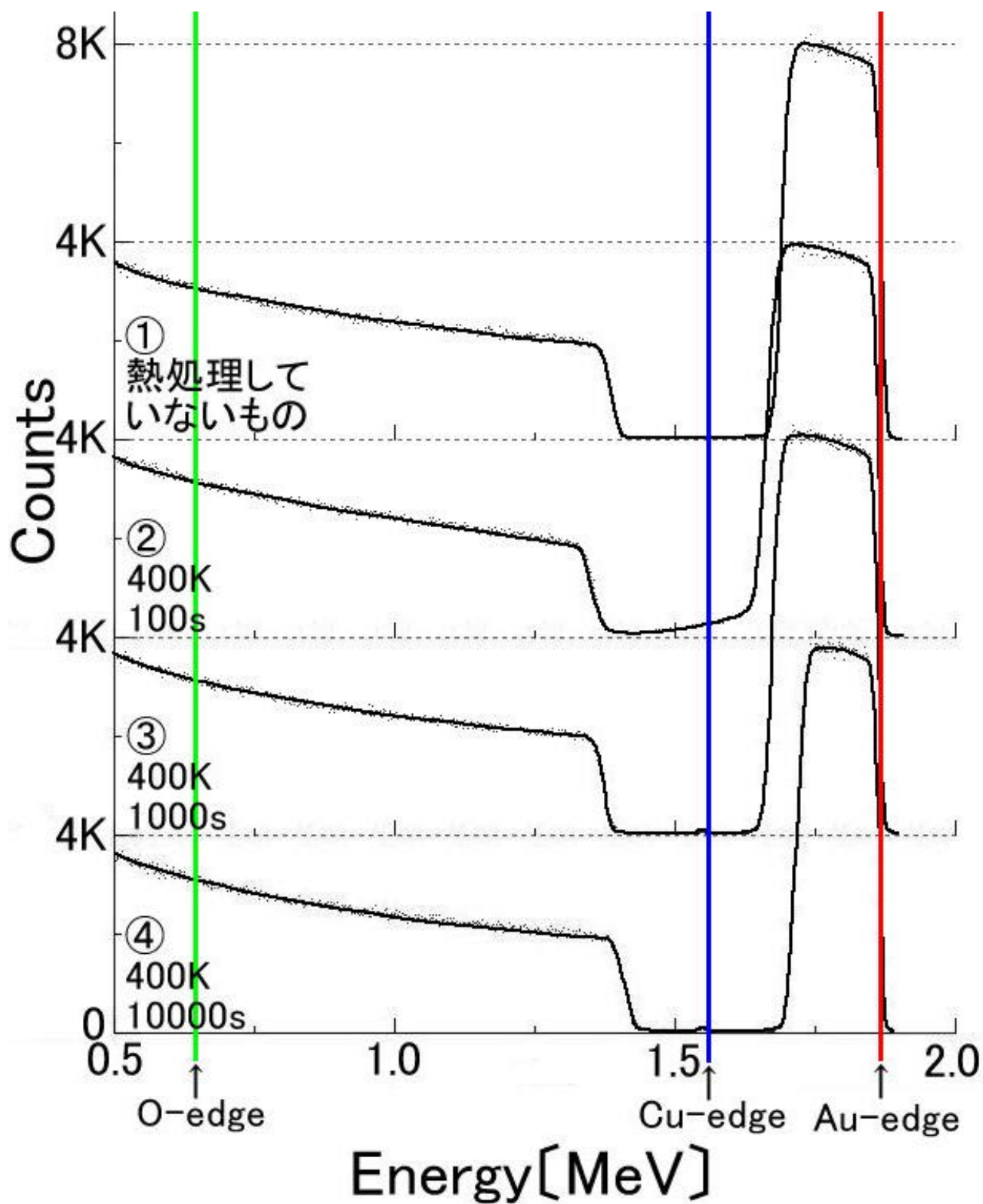


図 17 400 [K] 熱処理時のスペクトル

① 蒸着したままで熱処理していないもの ② 100 [s] ③ 1000 [s] ④ 10000 [s]

⑤ 550 [K] 100 [s] ⑥ 550 [K] 1000 [s] ⑦ 550 [K] 10000 [s]

この図 18 も上から順に①、⑤、⑥、⑦のスペクトルである。これでも分かりやすいように点を線で結んである。明らかに拡散している様子が分かる。特に 10000 [s] では、Au と Cu が完全に拡散している。赤、緑、青の線はそれぞれ Au、Cu、O の各エッジである。

スペクトル⑤

①と比較して、Au のピークが崩れた形になっているのが分かる。これは明らかに拡散している。Cu も Au スペクトル側に流れている。Cu はエッジまで流れてきているので、サンプル表面まで出てきた事がわかる。だが、Au はエッジに届いていない。これは、サンプル表面 Au 以外の何かが存在している事になる。

スペクトル⑥

Au のスペクトルが非常に小さくなってしまった。また、これも⑤と同じく Cu エッジあたりまで Cu が流れてきていると。だが、0.6MeV あたりに今までのスペクトルにはなかった山ができています。これはノイズであると考えられる。Au 表面の酸化膜にイオンビームが当たり、発光し、その光が検出器に入ったと考えられる。低エネルギー側のノイズがひどいために検出系の live time が短く、スペクトル全体の Count 数が減っていると思われる。

スペクトル⑦

今まで Au のスペクトルがあった所が何もなくなっている。よって、Au のスペクトルが Cu のスペクトル側に全て入ってしまった事が考えられる。しかし、このスペクトルでも低エネルギー側（0.5MeV 以下）にノイズがあり、その影響で⑥と同様に高エネルギー側の count 数が減っていると思われる。

また、0.65MeV あたりに少しだけ凹凸があるのがわかるが、これは O のスペクトルであると思われる。この O は Au 膜表面に生成された酸化膜であると考えられる。何故なら、このスペクトルで O のスペクトルが見られる場所は、O だけで測定した場合とほぼ同じ場所にある、つまりスペクトルがエッジに出ているからである。

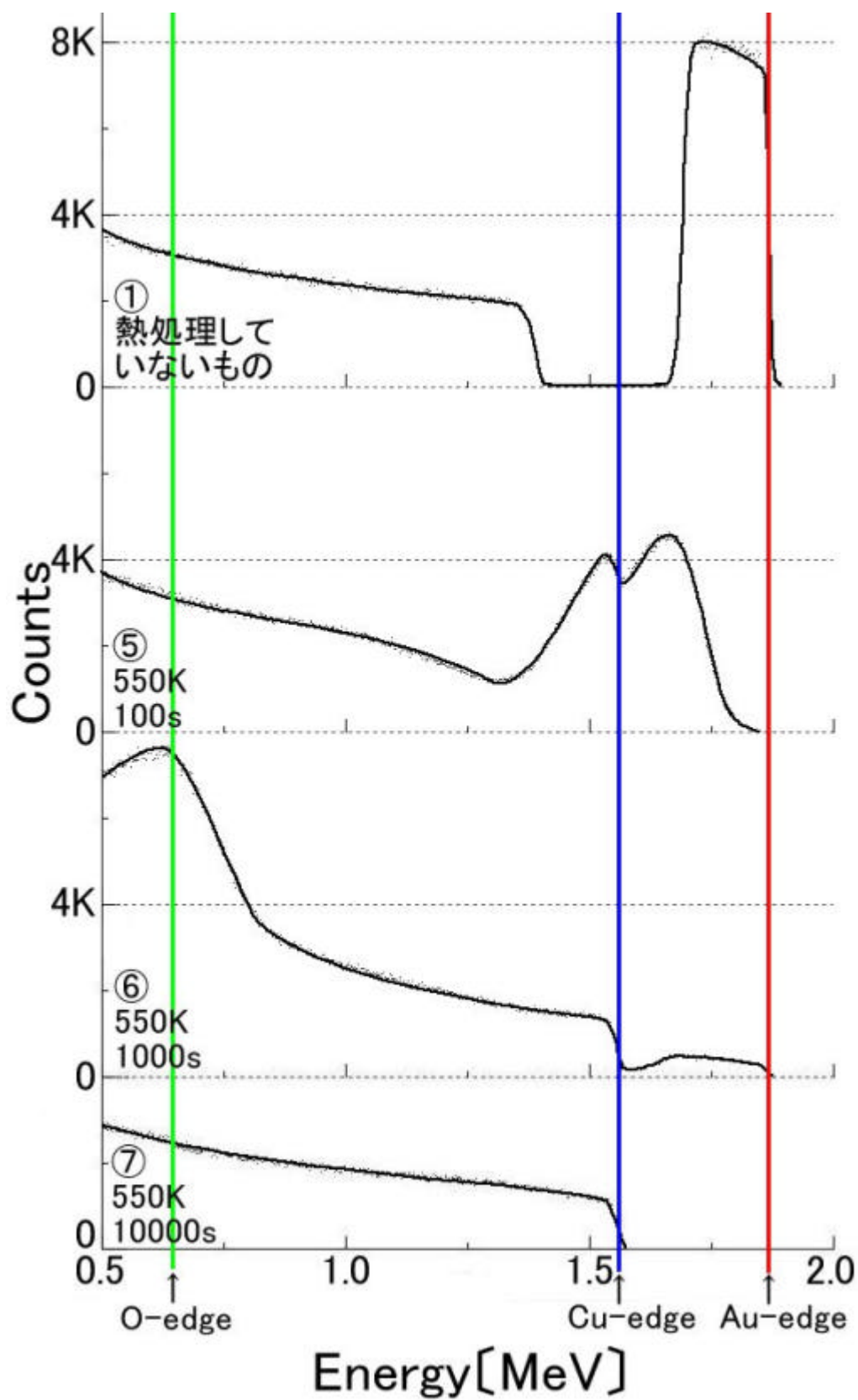


図 18 550 [K] 熱処理時のスペクトル

① 蒸着したままで熱処理していないもの ⑤ 100 [s] ⑥ 1000 [s] ⑦ 10000 [s]

4) 考察

・ 400K のスペクトルから

3 つのスペクトルを比較したが、ほとんど拡散していない様に見える。しかしよく見ると 100 [s] のスペクトルだけには拡散したことを表す曲線 (1.5 ~ 1.7MeV あたり) が見られた。だが、1000 [s]、10000 [s] のスペクトルには同様の曲線は表れていない。

1000 [s]、10000 [s] のスペクトルでは、100 [s] の様な Au スペクトルのだれはないものの、Cu エッジには僅かに信号が検出されている事が分かる。この事から、Au は Cu の粒界を通じての拡散が起きたと考えることができる。

また、熱処理時間の少ない順に見ていくと、僅かずつではあるが Au スペクトルの幅が狭まってきている。これは拡散が進み、Au がサンプル深部に入り込んだためにこのようなスペクトルが現れたと考えられる。だが、Au 膜厚のばらつきという理由も考えられる。RBS 装置で計測する前にも膜厚を測定しておけば、さらに良い結果を出せたと思う。これは今後の課題である。

・ 550K のスペクトルから

300K、400K と比べて、明らかに拡散している様子が分かるスペクトルを得ることができた。時間が経過するにつれて拡散の度合いが大きくなっているのが分かる。

100 [s] のスペクトルでは、これまでの 400 [K] と比較して、大きく異なるスペクトルが測定された。温度を上げるとこれほどまでに拡散が進むとは思っていなかったので、拡散の進み具合を知るのには丁度良いスペクトルを測定できたと思う。

また、前にも述べたが、Au がエッジまで届いていないのは、表面に Au 以外の何かが存在していたことになる。これはシミュレーション結果で詳しく分かるが、恐らく表面に CuO 膜が存在していると思われる。シミュレーション結果に関しては、足達氏の論文を参照して頂きたい。

1000 [s] のスペクトルでは Au が 100 [s] と 10000 [s] の間の、変化の過程が分かるスペクトルが見られた。ただ、このスペクトルだけに左側に急激に盛り上がっているスペクトルが見られる。これは表面の酸化膜にビームがあたることにより発光し、その光がノイズとして検出器に入ったものであると考えられる。

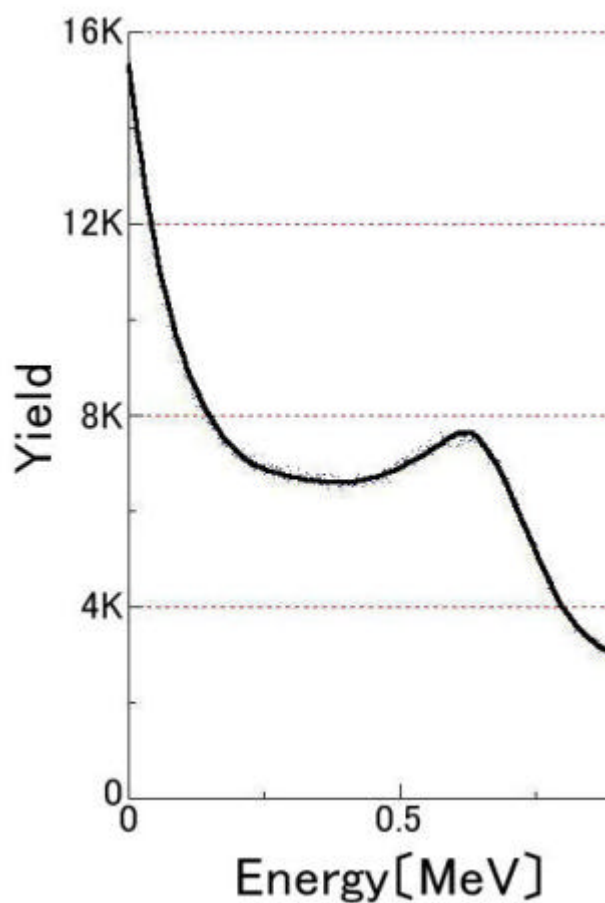


図 19 550 [K]、1000 [s] で計測されたノイズ

また、10000 [s] のスペクトルでも 1000 [s] 程ではないがノイズが検出された。これが原因で、Yield のカウント数が減ってしまった。これは縦軸の比率が変化するだけなので影響はないが、正しいスペクトルを得るという観点では失敗であった。

このように、低エネルギー側のノイズが計測に大きな影響を与えた。このような事にならない為に、イオンビーム照射の際（計測の際）に早く異常に気づき、対処することが重要であることが分かった。今後の課題である。

10000 [s] のスペクトルでは Au と Cu が完全に拡散し、Au のスペクトルがあった場所には何も残っていない。これは、Au のスペクトルが Cu のスペクトルの方に移動した、つまり Au と Cu が完全に拡散したものであると考えられる。

5) まとめ

以上の結果から以下の結論を得た。

- ① RBS の原理を理解することができた。
- ② 拡散は温度、時間によってその度合いが進む。
- ③ 400 [K] では拡散している様子がほとんど見られなかった。
- ④ 500 [K] では明らかに拡散している様子が見られた。
- ⑤ 特に 10000 [s] のスペクトルでは完全に拡散している事が確認された。

だが、

- ⑥ RBS による計測時等にミスが確認された。(ノイズの検出等)

以上の事から、Au-Cu の拡散、RBS の扱い方を知ることができた。また、実験には細心の注意を払って望まなければならない事も実感した。

参考文献

- 1) 『表面・界面の分析と評価』 応用物理学会編、平木昭夫、成沢忠共著、オーム社、1994。
- 2) 『表面科学シリーズ⑤表面の組成分析』 青野正和編、丸善、1999。
- 3) 『薄膜ハンドブック』、日本学術振興会薄膜第 131 委員会、オーム社、1983。
- 4) 『半導体計測評価事典』 高柳邦夫・田島道夫・松井純爾（監修）、サイエンスフォーラム、1994。
- 5) 『金属データブック』、日本金属学会、丸善、1993。
- 6) 『真空蒸着』、ジークフリート・シラー、ウルリッヒ・ハイジツヒ共著、アグネ、1977。

謝辞

本研究の場を与えていただき、終始懇切なる御指導、御鞭撻いただいた成沢 忠教授に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、終始懇切なる御指導、討論、御検討していただいた綿森 道夫教授、武田 光由講師に心から感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、討論、御検討していただいた長木 正錦氏に心から感謝いたします。

本研究の多くの部分で手伝っていただいた高橋氏、足達氏、横江氏、河村氏に感謝いたします。