

特別研究報告書

題 目

水素終端 Si(001)上における CoSi_2 のエピタキシャル成長

Epitaxial Growth of CoSi_2 on H Terminated Si(001) Surface

指 導 教 員

成沢 忠 教授

報 告 者

1055094

原田 整

平成 15年 2月 10日

要旨

1. はじめに

CoSi₂はSiとの格子不整合が室温で-1.2%と小さいので、Si基板上にエピタキシャル成長し、原子的に平坦な silicide-Si 接合を形成すると期待されている。しかしながら、Si(111)基板に比べ Si(001)基板上では CoSi₂膜と基板との界面に{111}ファセットが生じやすく¹⁾、膜厚が不均一となり良好なエピタキシャル成長膜が得られ難いとされている。Si(001)上へのエピタキシャル CoSi₂膜の形成は、CoとSiの界面にTiを挟むTIME(Ti Interlayer Mediated Epitaxy)法²⁾と薄い酸化膜(thin SiO₂)を挟む OME(Oxide Mediated Epitaxy)法³⁾、pure Coのかわりに Co-C(carbonic cobalt)⁴⁾を用いる方法が報告されている。しかしこれらの方法では、形成された CoSi₂膜が TiN 膜などに覆われ、堆積初期の Co 膜厚や中間層の厚さ、SiO_xの組成、熱処理条件などを厳密に制御する必要があるため、確実に平坦な界面を得るのは容易ではない。そこで本研究では、Si(001)上へエピタキシャル CoSi₂膜を形成する新しい手法を提案し、低抵抗で高温でも安定のためサリサイドプロセスにおいて最も有望な材料とされている CoSi₂膜を直接 Si(001)上にエピタキシャル成長させ、平坦な CoSi₂/Si 界面を得ることを試みた。

2. 実験方法

実験には p-Si(001)基板を用い、(a)水素終端してないもの(自然酸化膜つき: SiO₂/Si)、(b)水素終端 Si(H-Si)、(c)clean-Si の3種類用意した。E-gun または MBE(Molecular Beam Epitaxy)により Co を堆積し、真空中または熱処理炉で熱処理を行った。Co-Si 界面反応を断面 TEM(cross-sectional Transmission Electron Microscopy)、RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)、CoSi₂の結晶性を RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)、TEM、RBS/channeling により評価した。

3. 実験結果

熱処理温度の違い(熱処理前、300°、500°)による Co-Si 界面反応を SiO₂/Si と H-Si の基板について RBS で比較した。その結果、SiO₂/Si は 300°で界面反応が観察された。しかし H-Si では、500°で界面反応が起こるが 300°では界面反応が起きていないことが示された。このことから、Si 基板表面を水素終端するとシリサイド化反応が遅れることがわかる。次に、低温(400°)での Co-Si 反応を H-Si と clean-Si の基板について断面 TEM で比較した。clean-Si

では<111>方向の原子列が Si 基板から Co 膜中に延びている部分が見られた。一方 H-Si では, Co 膜全体がアモルファスになっており, 400 °C では Co と Si の反応が起きていないと思われる。これらの結果から, H-Si は低温での Co-Si 反応を抑制することが示唆され, 高温での熱処理によって Si(001)上に直接 CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長をもたらすと推察される。低温で形成される Co₂Si, CoSi がスキップされ, 直接 CoSi₂ 膜が形成されることは, 650 °C の熱処理によって, TEM で確認することができた。また, RBS/channeling による結晶性評価では, 初期 Co 膜厚が~5nm, ~1.7nm のとき, Co のアライン・ランダム比はそれぞれ 92%, 51%となった。したがって, 初期 Co 膜厚が薄いと silicide-Si 界面の乱れが小さく, 結晶性が改善されると考えられる。しかし, CoSi₂ と Si の格子定数の違いによるテンサイルストレスによって部分的にクラックが形成されることが断面 TEM によって観察された。

4. まとめ

Si(001)表面を水素終端することで, CoSi₂ 膜が Si(001)上に直接エピタキシャル成長し, CoSi₂/Si 界面が原子的に平坦であることを初めて示した。

Si 基板表面の水素は, 低温での Co シリサイド相(metal-rich)の形成を抑制し, 高温での熱処理によって表面から熱脱離し, Si(001)上に直接 CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長をもたらす。そして, CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長は初期の Co 膜厚が約 1~3nm の範囲の場合に得られる。しかし, 格子定数のわずかな違いにより CoSi₂ 膜は強いテンサイルストレスを受け, CoSi₂ 膜の一部にクラックが形成されるが, VLSI における実際のコンタクト領域は非常に狭いため, 部分的にクラックが形成されたとしても, その密度が小さく, クラック部がコンタクト領域内に入る確率が小さければ実用的には問題ないと思われる。

水素終端によりエピタキシャル CoSi₂ 膜を得る方法は, TIME 法や OME 法のように中間層の制御が必要無く, その上, 高温(H 原子が熱脱離する温度)で熱処理をするだけでいい。そして, H 原子の熱脱離により表面には何も残らないため, LSI プロセスにおいて有効である。

参考文献

- 1) H. Foll, P. S. Ho and K. N. Tu : Philos. Mag. A45, 31 (1982).
- 2) M. Lawrence A. Dass, David B. Fraser and Chih-Shih Wei : Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- 3) R. T. Tung : Appl. Phys. Lett. 68, 3461 (1996).
- 4) H. S. Rhee, T. W. Jang and B. T. Ahn : Appl. Phys. Lett. 74, 1003 (1999).

本論文に関する発表

学会発表(本人発表分)

- 1) 水素終端 Si(001)上における CoSi_2 のエピタキシャル成長
原田 整
日本表面科学会関西支部 第 4 回夏の学校 学生招待講演
(2002 年 8 月, 高知工科大)
- 2) $\text{CoSi}_2/\text{Si}(001)$ エピタキシャル成長
原田 整, 成沢 忠, 石田 宏一, 廣瀬 和之, 三浦 喜直
第 22 回表面科学講演大会 (2002 年 11 月, 早稲田大)

論文

- 1) K. Ishida, Y. Miura, K. Hirose, T. Narusawa and S. Harada :
To appear in Appl. Phys. Lett., Mar.24,2003 Issue.
- 2) 原田 整, 成沢 忠, 石田 宏一, 廣瀬 和之, 三浦 喜直 :
表面科学 2003 年 1 月 24 日 投稿済

目次

第 1 章 序論	1
1 - 1 背景	
1 - 2 電極材料に求められる性能	
1 - 3 シリサイド	
1 - 3 - 1 シリサイド膜の成長法	
1 - 3 - 2 シリサイド化反応	
1 - 4 CoSi_2 のエピタキシャル成長	
1 - 5 まとめ	
第 2 章 金属 / 半導体コンタクト	10
2 - 1 はじめに	
2 - 2 バンド構造	
2 - 3 金属 / 半導体コンタクトの電気特性	
2 - 3 - 1 ショットキーコンタクトの整流作用	
2 - 3 - 2 空乏層幅	
2 - 4 まとめ	
第 3 章 水素終端法	16
3 - 1 水素終端法	
3 - 2 表面構造	
3 - 2 - 1 $\text{Si}(001)$	
3 - 2 - 2 $\text{H-Si}(001)$	
3 - 3 基板表面における水素の役割	
3 - 4 まとめ	
第 4 章 分析手法	23
4 - 1 各種分析手法	
4 - 1 - 1 物質との相互作用	
4 - 1 - 2 分析手法	
4 - 2 ラザフォード後方散乱法(RBS)	
4 - 2 - 1 概要	

- 4 - 2 - 2 原理
- 4 - 2 - 3 チャンネリング
- 4 - 2 - 4 装置の構成
- 4 - 3 X線光電子分光(XPS)
 - 4 - 3 - 1 概要
 - 4 - 3 - 2 原理
 - 4 - 3 - 3 電子の脱出過程
 - 4 - 3 - 4 ケミカルシフト
 - 4 - 3 - 5 装置の構成
- 4 - 4 各種分析手法の比較
- 4 - 5 まとめ

第5章 CoSi_2 のエピタキシャル成長 4 4

- 5 - 1 はじめに
- 5 - 2 実験方法
- 5 - 3 実験結果
 - 5 - 3 - 1 RBS測定によるCo膜厚, 組成($\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x$)の計算
 - 5 - 3 - 2 シリサイド化反応過程における水素の影響
 - 5 - 3 - 3 H-Si(001)上への CoSi_2 のエピタキシャル成長
 - 5 - 3 - 4 CoSi_2 の結晶性の初期Co膜厚依存性
- 5 - 4 考察
- 5 - 5 まとめ

第6章 結論 6 0

謝辞 6 2

付録：XPS取扱説明書

図表リスト

- 図 1-1 金属 / 半導体界面での劣化現象
- 図 1-2 シリサイドの形成
- 図 1-3 シリサイド成長機構
- 図 1-4 CoSi_2 の結晶構造
- 図 1-5 (001)表面の平面図
- 図 2-1 金属 / n 型半導体のバンド構造 ($m > s$)
- 図 2-2 金属 / n 型半導体のバンド構造 ($m < s$)
- 図 2-3 金属 / n 型半導体にバイアスを加えたときのバンド構造
- 図 3-1 水素終端メカニズム
- 図 3-2 Si(001)表面構造
- 図 3-3 H-Si(001)表面構造
- 図 3-4 H-Si(001)1 × 1 dihydride
- 図 4-1 2 体弾性衝突モデル
- 図 4-2 散乱断面積
- 図 4-3 RBS における散乱過程
- 図 4-4 ダイヤモンド型結晶の原子配列
- 図 4-5 チャンネリングディップカーブ
- 図 4-6 2 個の原子が並ぶ方向に平行にイオンビームが入射した時の散乱の模式図
- 図 4-7 イオンビームの分布
- 図 4-8 イオンの散乱確率 : I と θ/R の関係
- 図 4-9 RBS 装置
- 図 4-10 XPS 測定におけるエネルギーモード図
- 図 4-11 電子の固体内における平均自由行程 : λ と脱出深さ : d との関係
- 図 4-12 Si と CoSi_2 で比較した Si 2p ピークのケミカルシフト
- 図 4-13 XPS 装置の概略図
- 図 5-1 熱処理前後の RBS スペクトル
- 図 5-2 Co/H-Si(001)と Co/SiO₂/Si(001)の RBS スペクトル
- 図 5-3 2nmCo/H-Si(001)と 2nmCo/SiO₂/Si(001)の試料を 580 °C で 30 分熱処理したときの Si 2p , Co 2p core-level スペクトル
- 図 5-4 400 °C で 10 分熱処理したときの断面 TEM 像
- 図 5-5 Co/H-Si(001)を熱処理(650 °C ,10 分)したときの断面 TEM 像(a)と回折パターン(b)

- 図 5-6 テンサイルストレスによるクラックの形成
- 図 5-7 CoSi_2 の受けるストレス
- 図 5-8 580 で 30 分熱処理したときの RBS/channeling スペクトル
- 図 5-9 2 原子モデルにおける散乱の模式図
- 図 5-10 1.7nmCo/H-Si(001)の角度スキャン
- 図 5-11 角度スキャンの結果から予想される構造

- 表 1-1 スケーリング則
- 表 1-2 各種シリサイドの特性
- 表 1-3 Co シリサイドの特性
- 表 2-1 金属 / 半導体コンタクトの性質
- 表 4-1 X 線源の性質
- 表 4-2 各種分析手法の比較

第1章 序論

半導体製品は IC から LSI へ，そして VLSI，ULSI へと発展してきた．現在 LSI は，高集積化に伴い多機能化，高性能化してきたが，同時に問題も増えてきている．そのうちの 하나가金属 / 半導体コンタクトの問題である．そしてこの問題を解決するためにシリサイド技術が貢献している．本章では，金属 / 半導体コンタクトの重要性や電極(コンタクト電極)に用いられるシリサイドの種類・成長法について述べ，最後に本研究の目的と本論文の構成を述べる．

1 - 1 背景

現在の高度情報化社会における情報機器の発展にはめざましいものがある．特に，携帯端末の縮小化や多機能化，高性能化はすさまじい．これらの中核を構成しているのは半導体，特に大規模集積回路(Large Scale Integrated circuit : LSI)である．その集積度の向上は基本素子である MOS 電界効果トランジスタ(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor : MOSFET)の微細化によるところが大きい．

LSI はトランジスタ，ダイオード，抵抗，コンデンサ等の集合体であり，これらが互いに結合されてその機能を発揮する．素子の構成要素間の結合は金属配線により行われるため，LSI 中には金属と半導体の接触点(コンタクト)が多数(~1cm 四方の Si チップあたり 1 千万個以上)存在し，接触点はショットキーコンタクト(Schottky contact)やオーミックコンタクト(ohmic contact)として作用する．そしてコンタクトの安定性がデバイスの性能および信頼性に大きな影響を与えるので，これらを保証する金属，すなわち電極材料がとても重要である．

LSI はスケーリング則による素子の微細化によって発展してきた．スケーリング則とは表 1-1 に示すように縦方向の寸法も横方向の寸法と同時に縮小する法則である．このようにすることによって，微細化時に素子の特性を正常に保ち，かつ性能も上げることができる．しかし微細化によって，デバイスサイズが大きい場合には問題にならなかつた事が無視できなくなっている．それが，コンタクト抵抗の増大と薄膜化の限界である．コンタクト抵抗とは，電極部における金属 / 半導体界面の抵抗(界面の接

	縮小率
ゲート長	1/k
ゲート幅	1/k
ゲート酸化膜厚	1/k
接合深さ	1/k
電源電圧	1/k
配線抵抗	k
コンタクト抵抗	k ²
基板不純物濃度	k

表1-1 スケーリング則

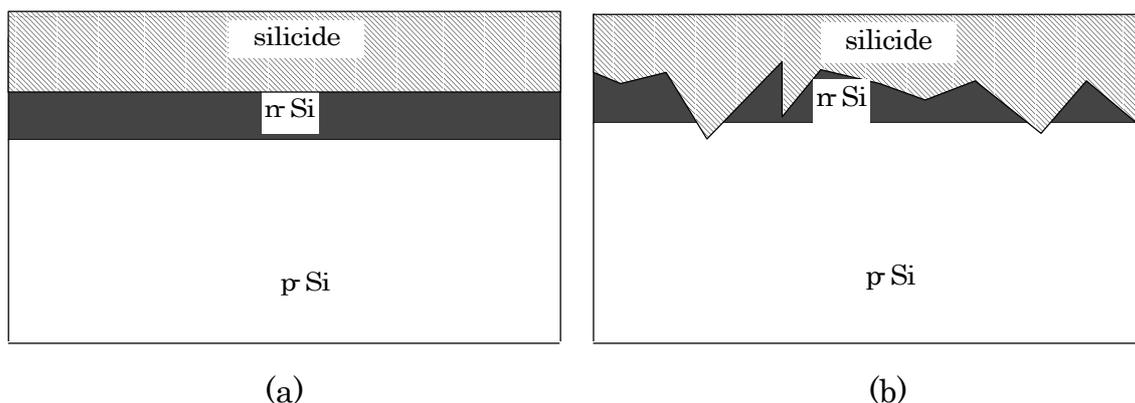


図 1-1 金属 / 半導体界面での劣化現象

- (a) 拡散層上へのシリサイドの形成(断面図) - 平坦な界面の場合 -
- (b) 薄膜化により生じる現象(断面図) - ラフな界面の場合 -

触抵抗)のことで、スケーリング側によると、素子が $1/k$ 倍に縮小されるとコンタクト抵抗は k^2 倍に増加する。これは、微細化により金属 / 半導体界面のコンタクト面積が小さくなることから理解できる。このコンタクト抵抗の増加により、素子を微細化してもそれに見合う高性能化が達成できない状況になっている。

微細化により素子のサイズを縮小する場合には、 x, y 方向だけでなく z 方向にも縮小する必要がある。すなわち、浅い接合(shallow junction)の形成である。しかし、膜の薄膜化が進み膜厚という面からはこれ以上の薄膜化ができないという限界に近づいているものもある。その上、デバイスサイズの縮小化により界面が平坦でない場合、図 1-1(b)のようにシリサイド層が拡散層を貫通してデバイスを破壊してしまう。そのため、界面が平坦であることが求められている。

1 - 2 電極材料に求められる性能

LSI を構成する素子の微細化が進むにつれ、各素子間の配線距離は短くなるが、同時に集積度が上がり大規模化するため、配線の全長は長くなる。また、配線には電気的な抵抗(R)と容量(C)が伴うので、大規模化とともに LSI 全体の配線による CR 値が大きくなる。MOSFET のゲート長は微細化に伴い小さくなるので、CR 値による配線遅延時間がゲート遅延時間より大きくなり素子の動作速度に影響を及ぼす。そのため、電極・配線材料の低抵抗化が必要とされる。

ゲート長の微細化に伴いソース・ドレイン部の拡散層の深さは浅く、不純

物濃度は高くなるので、ソース・ドレイン領域中の不純物がプロセス中に加わる熱によって拡散を起こさないように、プロセス温度の低温化も望まれる。

その他にも、前節で述べたようにコンタクト抵抗が小さいこと、オーミックコンタクトを得るためにショットキー障壁高さが低いこと、サブミクロン世代への適用が可能、Si との格子不整合が小さく Si 基板上にエピタキシャル成長することなどが挙げられる。

コンタクト抵抗を下げるという観点からは、多結晶 Si の上部に金属シリサイド膜を貼り付けたポリサイドや、決められた素子面積でできるだけ広いコンタクト領域を確保できる、セルフアラインで Si の上にシリサイド層を形成するシリサイド(self-aligned-silicide: SALICIDE)プロセスが用いられている。このようにして、ソース・ドレイン部では拡散層の極浅化に伴う抵抗の増大に対応するために金属シリサイドが用いられている。

1 - 3 シリサイド

シリサイドとは、金属と Si が反応してできる金属間化合物であり金属的性質を持つ。シリサイドの特徴として以下のようなことが知られている。

- (1)形成されたシリサイド / Si 界面は、金属蒸着前の Si 基板表面よりも内部に形成されるため(図 1-2)、基板表面の吸着不純物や自然酸化膜の影響

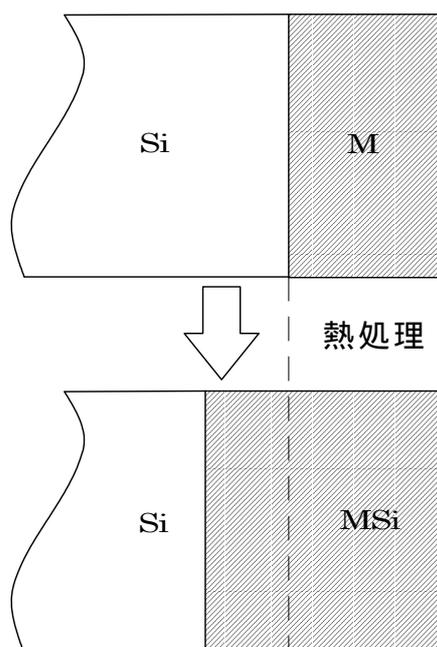


図 1-2 シリサイドの形成

	抵抗率 [μ cm]	結晶系	形成温度 []	融点 []	ショットキー障 壁高さ(n-Si)[eV]
MoSi ₂	~100	Tetra	550	2050	0.55
WSi ₂	~70	Tetra	650	2165	0.65
C54-TiSi ₂	15-20	Ortho	750	1540	0.61
TaSi ₂	50-55	Hexa	650	2200	0.59
NiSi ₂	40	Cubic	750	993	0.65(A-Type) 0.79(B-Type)
CoSi ₂	18-20	Cubic	550	1326	0.64

表1-2 各種シリサイドの特性

響を受けず理想的な金属/半導体界面となる

- (2)シリサイド層の組成や厚さが均一
- (3)Si 基板への密着性が強い
- (4)シリサイド層の形成が低いプロセス温度で行える
- (5)多結晶シリサイド：高温アニールによりシリサイド層の凝集が起こる
- (6)単結晶シリサイド：高温でも安定で平坦な界面，膜厚が均一な層を形成する

Al, Au, Ag を除くほとんどの金属はシリサイドを形成するが，LSI への実用ないし適用が検討されているのは Ta, Mo, W, Ti などの高融点金属(refractory metal)や Co, Ni などの準貴金属(near-noble metal)のシリサイドである．表 1-2 にこれらの特性を示す^{1~2)}．

従来 LSI 電極の材料としては，低抵抗な Ti シリサイド(TiSi₂)が用いられてきた．しかし，TiSi₂の結晶には高抵抗(60~70 μ cm)の C49 相と低抵抗(15~20 μ cm)の C54 相との 2 つの相が存在し，微細化するとともにシート抵抗が増加する，すなわち細線効果のためサブミクロン世代での使用が困難であった³⁾．そのため現在は，抵抗率およびコンタクト抵抗が小さく，サブミクロン世代への適用が可能な Co シリサイド(CoSi₂)が用いられている．CoSi₂は TiSi₂と異なり高抵抗相を持たず，細線効果が TiSi₂ほど顕著ではない．またシリサイドが側壁上に形成されてゲートとソース・ドレインを短絡してしまうブリッジングも発生しない．そのため，LSI のコンタクトや電子デバイスへの応用が期待されている．

1 - 3 - 1 シリサイド膜の成長法⁴⁾

Si 基板上へのシリサイド膜の成長法には，(1)Si 基板上に金属膜を堆積した後熱処理をすることで，両者を固相反応させると同時に基板上にシリサイド膜をエピタキシャル成長させる固相反応法(Solid Phase Epitaxy : SPE)，(2)Si 基板上に金属ビームと Si ビームとを同時に照射する分子線エピタキシー

(Molecular Beam Epitaxy : MBE)法 , (3)Si 基板中に多量の金属イオンを注入し , アニールによりシリサイド層に変化させるイオン注入法 , などがある . 一般に電極として利用する場合には(1)の方法によってシリサイド膜を作る . この場合 , 熱処理時の雰囲気シリサイド形成に大きな影響を及ぼす . 特に酸素が含まれると , 酸化反応も同時に進行するため再現性が悪くなる . そのため良質なシリサイド膜を得るには , Si と金属膜の界面に存在する酸素などの不純物を除去し , 不活性なガス雰囲気中または真空中でアニールする必要がある ⁵⁾ .

1 - 3 - 2 シリサイド化反応 ⁶⁾

Si 基板上に金属を堆積し熱処理を行うと , 金属 / Si 界面で反応が起こりシリサイド化が始まる . この反応は , Si 基板上の金属がすべて反応するまで起き , 準安定相が形成される . さらに熱処理時間を長くするか , 熱処理温度を高くすると安定相が形成される . 例えば Ni の場合では , Ni と Si の反応は ~ 300 で起こり , 最初に Ni_2Si が形成され , Si 基板上の Ni がすべて Ni_2Si に変化するまで反応が続く . さらに熱処理を行うと , Ni_2Si が $NiSi$ に変化し , $NiSi$ が形成された後 ~ 750 で熱処理を行うと , 安定相である $NiSi_2$ が形成される . Co の場合については次節で述べるが , Ni の場合と同様に(実際には成長機構が異なる) , まず準安定相が形成され , 高温での熱処理によって安定相が形成される .

シリサイドは次の二つの機構で成長する(図 1-3) .

- (1)金属側から金属原子がシリサイド中を拡散し , シリサイド / Si 界面でシリコンと反応してシリサイドを形成
- (2)Si 基板から Si 原子がシリサイド中を拡散し , 金属 / シリサイド界面で金属と反応してシリサイドを形成

Si または金属原子が形成されたシリサイド中を拡散する速度によってシリサイドの膜厚が決まる場合を拡散律速型という .

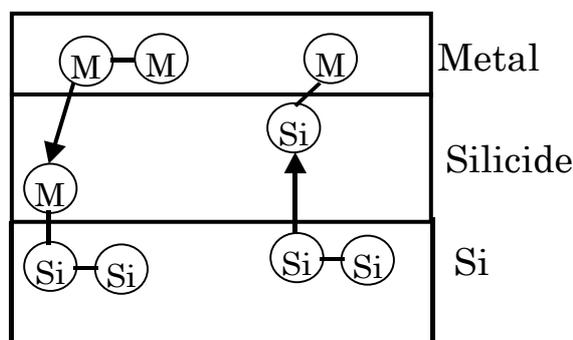


図 1-3 シリサイド成長機構

1 - 4 CoSi₂のエピタキシャル成長

シリサイドの研究は古くから行われており, Co-Si系⁷⁾では Si 基板上に Co を堆積し熱処理を行うと~350 °C で Co₂Si の形成が始まり, さらに熱処理時間を長く, または熱処理温度を高くすると Co がすべて反応するまで CoSi の形成が同時に始まる(Co₂Si は CoSi/Co₂Si 界面, CoSi は Si/CoSi 界面でそれぞれ成長). CoSi が形成された後さらに熱処理を行うと, ~550 °C で安定相である CoSi₂ が形成されるとされている. 表 1-3 に Co シリサイドの特性を示す. CoSi₂ は CaF₂ 型の結晶構造(図 1-4, 図 1-5)をしており, Si との格子不整合が-1.2%と小さいため Si 基板上にエピタキシャル成長する - エピタキシャル成長とは, 単結晶上に下地の格子に沿った単結晶が成長することで, 原子レベルで平坦かつ均一な界面が形成可能となる - とされている. その上, 低抵抗で高温でも安定であるため CoSi₂ はシリサイドプロセスにおいて最も有望な材料とされている. 実際, Si(111)基板には平坦な界面を持つ CoSi₂ 膜が形成されることが知られている^{8~9)}. しかしながら, Si(001)基板では CoSi₂ 膜と基板との界面に{111}ファセットが生じやすく¹⁰⁾, 膜厚が不均一となり良好なエピタキシャル成長膜が得られ難いとされている. この原因は{111}界面のエネルギーが最も小さいためと考えられている¹¹⁾.

Si(001)上に CoSi₂ をエピタキシャル成長させ平坦な CoSi₂/Si 界面を得るためには, Si 基板中への Co の拡散を遅らせることによって, CoSi₂ が形成される温度(~550 °C)まで Co と Si の反応を抑止し, 直接 CoSi₂ を形成することが求められる. Co シリサイドの形成は上述したように, 熱処理温度の上昇とともに準安定相(Co₂Si, CoSi)がまずできて, 最終的に安定相(CoSi₂)が形成されるのが普通である. 表 1-3 より, シリサイド化反応の初期に形成される Co₂Si や CoSi は Si 基板と結晶系が異なる, あるいは格子整合しないため, これらの形成によって界面が結晶構造的に荒れてしまい, 元々の界面が荒れているため, Si 基板と格子整合する CoSi₂ を形成しても平坦な CoSi₂/Si 界面が得られない. そのため, 準安定相を飛び越えて安定相を形成させる必要がある.

Si(001)上へのエピタキシャル CoSi₂ 膜の形成は, Co と Si の界面に Ti を挟む TIME(Ti Interlayer Mediated Epitaxy)法¹²⁾と薄い酸化膜(thin SiO_x)を挟む OME(Oxide Mediated Epitaxy)法¹³⁾, pure Co のかわりに Co-C(carbonic cobalt)¹⁴⁾を用いる方法が報告されており, Co と Si の界面に挟んだ Ti や SiO_x, pure Co のかわりに用いた Co-C の C が Si 基板中への Co の拡散を制御しエピタキシャル CoSi₂ 膜を形成できるとされている. しかしこれらの方法では, 表面に TiN 膜や SiO_x 膜, TiO 膜が残存(CoSi₂ 膜はこれらに覆われている)し, これらは LSI プロセスにおいて不要かつ有害なため除去する必要がある. また,

	結晶系	格子定数 []			形成温度 []	融点 []	拡散種
		a	b	c			
Co ₂ Si	Ortho	4.018	3.737	7.109	~350	1332	Co
CoSi	Cubic	4.447			~375	1460	Si
CoSi ₂	Cubic	5.367			~550	1326	Co

表1-3 Coシリサイドの特性

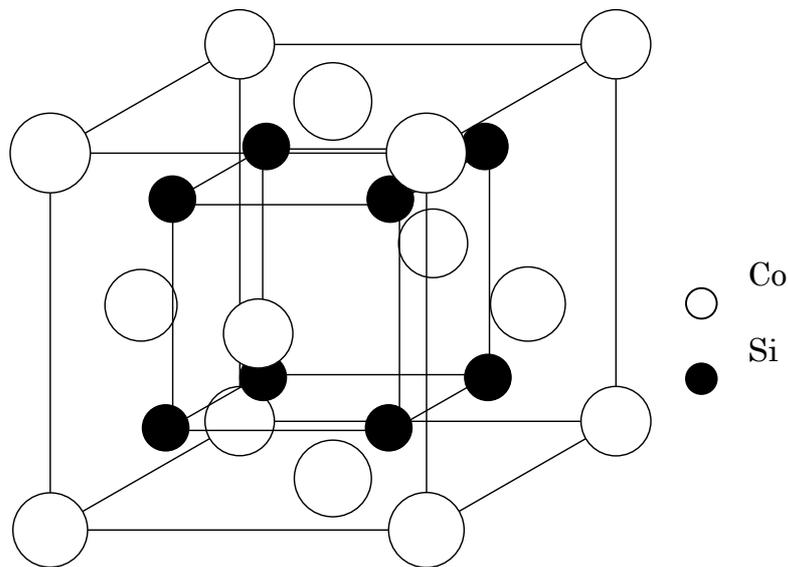


図 1-4 CoSi₂の結晶構造

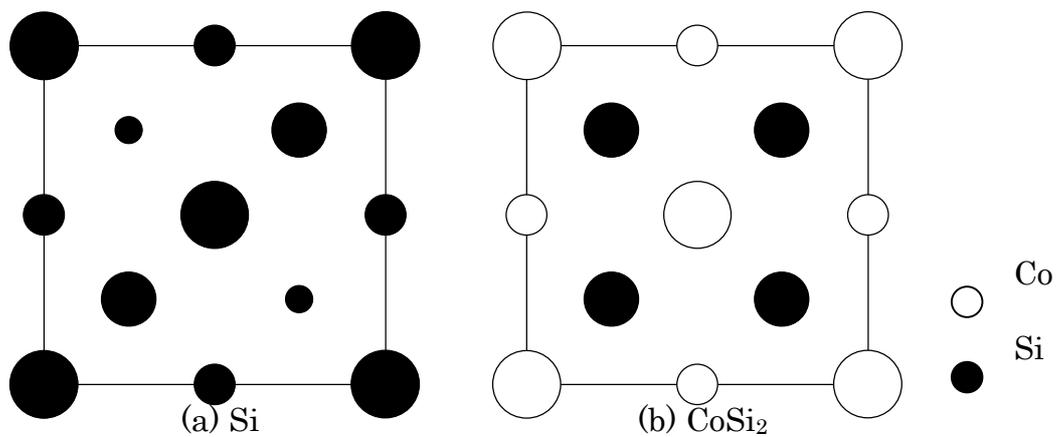


図 1-5 (001)表面の平面図

反応のメカニズムが完全には明らかになっておらず、堆積初期の Co 膜厚や中間層の厚さ、SiO_x の組成、熱処理条件などを厳密に制御する必要があるので、確実に平坦な界面を得るのは容易ではない。

Si 基板表面の H 原子はダングリングボンドを終端し、化学的に安定であることが知られている¹⁵⁾。そしてこの H 原子は、金属原子の堆積後も埋もれた界面(金属 / Si 界面)に残っており^{16~18)}、~460 eV で熱脱離するので¹⁹⁾、CoSi₂ 膜の形成後表面には何も残らないと思われる。また、Co は Si 基板と室温でも反応しシリサイドを形成するが²⁰⁾、Si 基板表面を水素終端することで Co シリサイド相の形成を抑制するといわれている^{21~22)}。したがって、上述した CoSi₂ のエピタキシャル成長の条件(Co と Si の拡散障壁、Si-rich 相からの反応)を満たし、TIME 法などにおける問題点も改善することができると思われる。

本研究では、上述した問題点、TIME 法などにおける問題点を考慮した新しい手法を提案し、CoSi₂ を Si(001)基板上にエピタキシャル成長させることを目的とする。

1 - 5 まとめ

LSI では微細化により薄膜化の限界や寄生効果の増大が問題となっている。そのため、デバイスの性能を下げることなくこれらの問題を考慮した電極・配線材料が必要となる。電極材料として現在は、抵抗率およびコンタクト抵抗が小さい CoSi₂(多結晶)が用いられている。しかし、デバイスサイズの縮小化により界面が平坦であることが求められている。

本研究では、Si(001)上へエピタキシャル CoSi₂ 膜を形成する新しい手法を提案し、サブミクロン世代でも適用が可能である CoSi₂ を Si(001)基板上に固相反応法でエピタキシャル成長させることを目的とする。

本論文では、第 1 章で本研究の背景・目的、シリサイドについて述べ、第 2 章では金属 / 半導体コンタクト理論について説明する。第 3 章以降では、本研究の過程で駆使した技術(水素終端法、RBS 法、XPS)や実験結果を示し、最後に第 6 章で結論を述べる。

- 参考文献 -

- 1) 大泊 巖, 原 史郎, 知京 豊裕: 応用物理 56, 311 (1987).

- 2) G. Ottaviani : J. Vac. Sci. Technol. 16, 1112 (1979).
- 3) 杉井 寿博 , 後藤 賢一 , 初山 陽一 : FUJITSU 50, 247 (1999).
HP : <http://magazine.fujitsu.com/vol50-4/paper14.pdf>
- 4) 石原 宏 , 古川 静二郎 : 応用物理 61, 103 (1992).
- 5) S. Saitoh, H. Ishiwara, T. Asano and S. Furukawa : Jpn. J. Appl. Phys. 20, 1649 (1981).
- 6) 伊藤 隆司 , 石川 元 , 中村 宏昭 共著 : “ VLSI の薄膜技術 ” , 丸善 (1986).
- 7) S. S. Lau, J. W. Mayer and K. N. Tu : J. Appl. Phys. 49, 4005 (1978).
- 8) S. Saitoh, H. Ishiwara, T. Asano and S. Furukawa : Jpn. J. Appl. Phys. 20, 1649 (1981).
- 9) H. Ishiwara, T. Asano and S. Furukawa : J. Vac. Sci. Technol. B1, 266 (1983).
- 10) H. Foll, P. S. Ho and K. N. Tu : Philos. Mag. A45, 31 (1982).
- 11) K. Ishibashi and S. Furukawa : IEEE Trans. Electron Devices. ED-33, 322 (1986).
- 12) M. Lawrence A. Dass, David B. Fraser and Chih-Shih Wei : Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- 13) R. T. Tung : Appl. Phys. Lett. 68, 3461 (1996).
- 14) H. S. Rhee, T. W. Jang and B. T. Ahn : Appl. Phys. Lett. 74, 1003 (1999).
- 15) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and Krishnan Raghvachari : Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).
- 16) K. Hirose, T. Saitoh, A. Hanta and M. Uda : Surf. Sci. 433-435, 581 (1999).
- 17) K. Fukutani, H. Iwai, Y. Murata and H. Yamashita : Phys. Rev. B59, 13020 (1999).
- 18) K. Hirose, A. Hanta and M. Uda : Appl. Surf. Sci. 162-163, 25 (2000).
- 19) G. Palasantzas, B. Ilge, J. De Nijs and L. J. Geerligs : J. Appl. Phys. 85, 1907 (1999).
- 20) B. Voigtlander, V. Scheuch and H. P. Bonzel : Surf. Sci. 372, 71 (1997).
- 21) M. Copel and R. M. Tromp : Appl. Phys. Lett. 65, 3102 (1994).
- 22) G. Palasantzas, B. Ilge, J. De Nijs and L. J. Geerligs : Surf. Sci. 412-413, 509 (1998).

第2章 金属/半導体コンタクト

金属/Si 界面では, Al, Au, Ag を除くほとんどの金属がシリサイドを形成するため, シリサイド/Si 界面を考えることは, 金属/半導体界面を考える上で一般性を持つ. 金属と半導体を接触すると, オーミックコンタクト, またはショットキーコンタクトのいずれかになる. 本章では, この両方の場合について述べる.

2 - 1 はじめに

金属と半導体の接触により, 金属/半導体界面では電位障壁(potential barrier)が生じる. これをショットキー障壁(Schottky barrier)という. 酸化膜や表面準位が界面に存在しない理想的な金属/半導体界面では, 後述する仕事関数の大小によってショットキー障壁高さ(Schottky barrier height: SBH)が決まり, 整流性を示すショットキーコンタクトか, 非整流性を示すオーミックコンタクトのどちらかになる. 前者はショットキーバリアダイオードとして用いられている. また後者は, 半導体デバイスへのコンタクトとして用いられており, LSI の微細化を進めていく上で, 電極としての金属/半導体界面はオーミックコンタクトであることが要求される.

実際の半導体表面には, 表面準位(surface state)と呼ばれるエネルギー準位が存在している. そして, 金属/半導体界面に表面準位が形成された場合, 仕事関数に関係なく表面準位によってショットキー障壁高さが決まる. しかしシリサイド/Si 界面は, 通常の金属/半導体界面と異なり, 金属蒸着前の Si 基板表面よりも内部に形成されるため, 不純物や自然酸化膜を含まずより清浄な界面を実現でき, シリサイドがエピタキシャル成長する場合には理想的な金属/半導体界面となり得る.

本研究では, ショットキー障壁高さに関する考察はできなかったが, シリサイド/Si 界面におけるその特性は非常に重要である.

2 - 2 バンド構造^{1~2)}

シリサイド/Si 界面は理想的な金属/半導体界面となる可能性があるので, 理想的な場合について考える.

理想的な金属と n 型半導体ではそれぞれフェルミ準位(E_{fm} , E_{fs})が異なるた

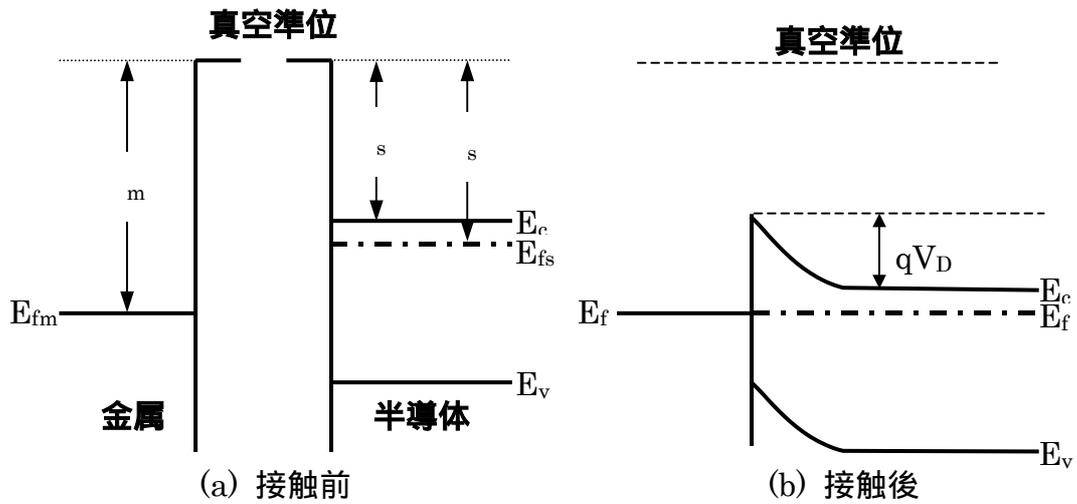


図 2-1 金属 / n 型半導体のバンド構造($\phi_m > \phi_s$)

め、金属と半導体の接触によってショットキー障壁が生じる。図 2-1(a)および図 2-2(a)に接触前のバンド構造を示す。図中の ϕ_m と ϕ_s を、それぞれ金属および半導体の仕事関数(work function)、 ϕ_s を電子親和力(electron affinity)という。仕事関数とは、電子をフェルミ準位から真空準位へ取り出すのに必要な仕事(エネルギー)で、電子親和力は、電子を伝導帯の底から真空準位へ取り出すのに必要なエネルギーである。

仕事関数が ϕ_m の金属と、仕事関数が ϕ_s で電子親和力が ϕ_s の n 型半導体とを接触させると、 $\phi_m > \phi_s$ のときには整流性が現れ、 $\phi_m < \phi_s$ のときにはオーミックコンタクトとなり整流性は現れない。

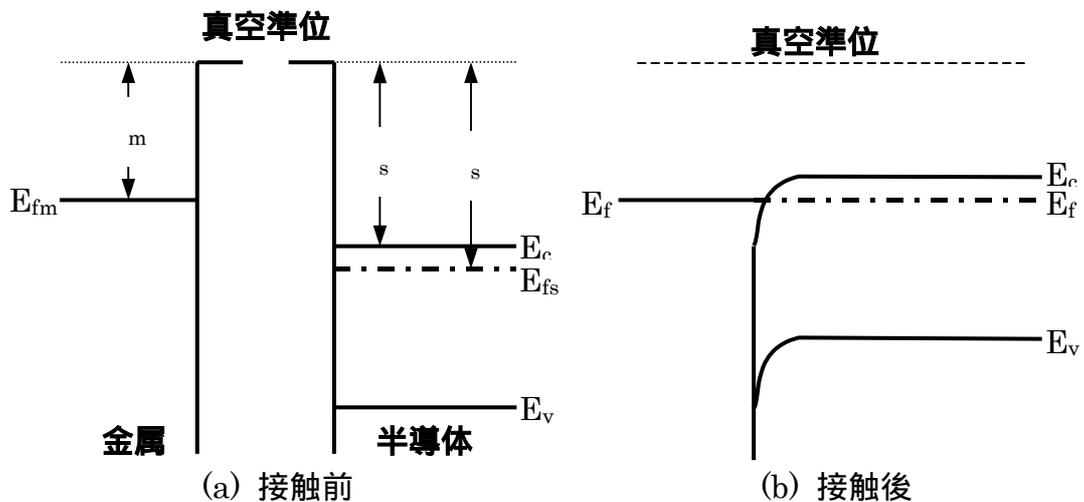


図 2-2 金属 / n 型半導体のバンド構造($\phi_m < \phi_s$)

(a) $\phi_m > \phi_s$ の場合

金属と n 型半導体が十分に離れているときの状態は、図 2-1(a)のように、半導体のフェルミ準位が金属のそれより $\phi_m - \phi_s$ だけ上にある。これら両者を接触させると、エネルギーの高い電子の多い半導体から電子が金属に流れ込み、半導体の表面付近にはイオン化されたドナーが残る。これによって半導体の表面付近が正に、金属の表面が負に帯電して接触面に空間電荷層ができる。この接触面の負電荷と半導体内に分布した正電荷により、電子に対するポテンシャルエネルギーは接触面で上がり、半導体内部で次第に下がる。また、熱平衡状態では金属と半導体のフェルミ準位は一致する。さらに、仕事関数の差で障壁高さが決まる場合には、接触面で金属と半導体の真空準位が一致すると考えるので、図 2-1(b)のような上向きに湾曲した電位障壁ができ、その障壁の高さは、

$$\begin{aligned} & \text{金属側から見ると} && \phi_m - \phi_s \\ & \text{半導体側から見ると} && (\phi_m - \phi_s) - (\phi_s - \phi_s) = \phi_m - \phi_s = qV_D \end{aligned}$$

となる。ここで、 V_D は拡散電位である。すなわち、金属側から見た障壁の高さは、接触している金属の仕事関数と半導体の電子親和力の差で決まり、半導体側から見た障壁の高さは、金属と半導体の仕事関数の差で決まる。これらの障壁のうち、半導体側から見た障壁の高さは、外部電圧によって変わり、整流作用を行わせることができる。すなわち、 $\phi_m > \phi_s$ の場合には、ショットキーコンタクトとなる。

(b) $\phi_m < \phi_s$ の場合

このときは、前例とは逆に、図 2-2(a)のように接触前の半導体のフェルミ準位は、金属のそれよりも $\phi_s - \phi_m$ だけ下にある。これら両者を接触させると金属から半導体に電子が移り、半導体側に負、金属側に正の電荷を生ずる。この電子の移動でフェルミ準位が一致して平衡状態に達する。このときの接触面には、図 2-2(b)に示したような伝導電子に対する障壁： V_D は形成されず、半導体から金属への電子の移動は妨げられない。また、n 型半導体のフェルミ準位は伝導体の底のすぐ下にあるから、金属から半導体への電子の移動を妨げる障壁： $\phi_s - \phi_s$ はきわめて低く、この向きの電子の移動も妨げられない。したがって、電圧： V の極性にかかわらず電流がよく流れ、整流性のないオーミックコンタクトとなる。

金属と p 型半導体を接触させると、両者の仕事関数の大小で決まるショットキーコンタクトとオーミックコンタクトの関係が、n 型の場合とは逆になる。これらをまとめて表 2-1 に示す。

仕事関数	金属-n型半導体	金属-p型半導体
$\phi_m > \phi_s$	ショットキー	オーミック
$\phi_m < \phi_s$	オーミック	ショットキー

表2-1 金属/半導体コンタクトの性質

2 - 3 - 2 空乏層幅

空乏層幅: d をポアソン方程式から求める . 簡単のために 1 次元で考えると ,
ポアソン方程式は ,

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{Q}{\epsilon} = -\frac{qN}{\epsilon}$$

両辺を x で積分して ,

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{qN}{\epsilon}x + C_1$$

$$x = d \rightarrow \frac{dV}{dx} = 0 \text{ より } C_1 = \left(\frac{qN}{\epsilon}\right)d$$

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{qN}{\epsilon}(x - d)$$

両辺を x で積分して ,

$$V = -\frac{qN}{2\epsilon}x^2 + \frac{qN}{\epsilon}dx + C_2$$

$$x = 0 \rightarrow V = 0 \text{ より } C_2 = 0$$

$$V = -\frac{qN}{2\epsilon}\left(\frac{x^2}{2} - dx\right)$$

$$x = d \rightarrow V = V_D + V$$

$$V_D + V = \frac{qN}{2\epsilon}d^2$$

従って ,

$$d = \sqrt{\frac{2(V_D + V)\epsilon}{qN}}$$

となる . この式から空乏層幅 : d は不純物濃度 : N を高くすると狭くなることがわかる . 実際に , オーミックコンタクト形成法として半導体の表面層に高濃度に不純物をドーピングする方法が広く用いられている . これによって空乏層幅が狭くなり , キャリアが障壁を越えることなくトンネル効果によって通り抜けることができるからである .

2 - 4 まとめ

半導体に金属を接触させたとき , 金属の仕事関数の大きさによって , ショットキーまたはオーミックコンタクトとなる . あるいは , 仕事関数の差に等し

い接触電位差が半導体側に生じる。

LSI 配線の電極としての金属 / 半導体界面はオーミックコンタクトを形成する必要がある。しかし、オーミックコンタクトとなる条件は p 型半導体と n 型半導体とで異なるので、電極材料として用いる金属を選択する必要がある。そこで、キャリアのトンネル効果が利用されている。それによって、半導体のタイプや金属の仕事関数に依存せず、常にオーミックコンタクトにすることができる。

- 参考文献 -

- 1) 石田 哲郎, 清水 東 共著: “改訂 半導体素子”, コロナ社 (1980).
- 2) 岸野 正剛, 小柳 光正 共著: “VLSI デバイスの物理”, 丸善 (1986).
- 3) 斎藤 博, 今井 和明, 大石 正和, 澤田 孝幸, 鈴木 和彦 共著: “入門固体物性”, 共立出版 (1997).
- 4) 川辺 和夫, 平木 昭夫, 岩見 基弘 共著: “基礎電子物性工学”, コロナ社 (1979).

第3章 水素終端法

Si 表面では結合に関与していない未結合手(ダングリングボンド)が存在し、原子配列(原子構造)はバルクと異なる構造をもち高いエネルギー状態にある。そのため、表面エネルギーを下げるように表面付近の原子が移動(再構成)する。それでもこの最表面の Si 原子にはダングリングボンドが存在する。しかし、このダングリングボンドを H 原子で終端すると、さらに表面エネルギーが下がるとともに化学的にも安定となる。

近年シリコンウエハーを HF 系溶液に浸すことにより、表面 Si 原子を H 原子で終端する方法が行われている。この表面は、理想的な 1×1 表面に近づき、化学的にも非常に安定になり、大気中に放置しても酸化が進まないばかりでなく他の吸着物も付着しにくいという特徴がある。

本章では、水素終端の方法、Si(001)表面と水素終端された Si(001)(以後 H-Si(001))表面の構造について述べ、最後に表面水素の役割について述べる。

3 - 1 水素終端法

H 原子で Si 表面を終端するには、超高真空中で清浄な表面を準備したあと原子状 H を照射すればよい。一方、近年では Si ウエハーを HF 系溶液に浸すことにより表面 Si 原子を H 原子で終端する方法が用いられている。

HF 系溶液を用いた場合の Si 基板表面の酸化物除去、水素化は、図 3-1 のように進行する¹⁾。図 3-1 は Si(111)表面でのメカニズムを表しているが、Si(001)表面においても同様のメカニズムで水素終端が行われる。

HF 溶液中で、HF は F の高い電気陰性度($F=4.0$, $H=2.1$)のため HF は分極している。また、Si-O ボンドも O の高い電気陰性度($O=3.5$, $Si=1.8$)のため分極している。そのため、Si-O ボンドは HF の攻撃を受ける。Si-F の結合エネルギーは 5.6eV と Si-H の結合エネルギー： 3.1eV より大きいので、Si のダングリングボンドは F で終端され、O は H_2O として除去される(図 3-1(b))。しかし、Si-F ボンドは F の高い電気陰性度のため分極しており、バックボンドの Si-Si ボンドが弱くなる。従って、HF が Si-Si ボンドを攻撃しそれを切る(図 3-1(c)(d))。そして、表面の Si は SiF_4 として表面から脱離し、第 2 層の Si が H で終端される(図 3-1(e))。Si と H の電気陰性度はほとんど変わらないので、Si-H は弱い分極を示すだけである。そのため、HF による攻撃をほとんど受けなくなり、HF 処理された Si 表面は水素終端される。また、Si-H の結合エネルギーは 3.1eV と Si-Si の結合エネルギー：約 2eV より大きいので Si 表面は化学的にも安定となる。

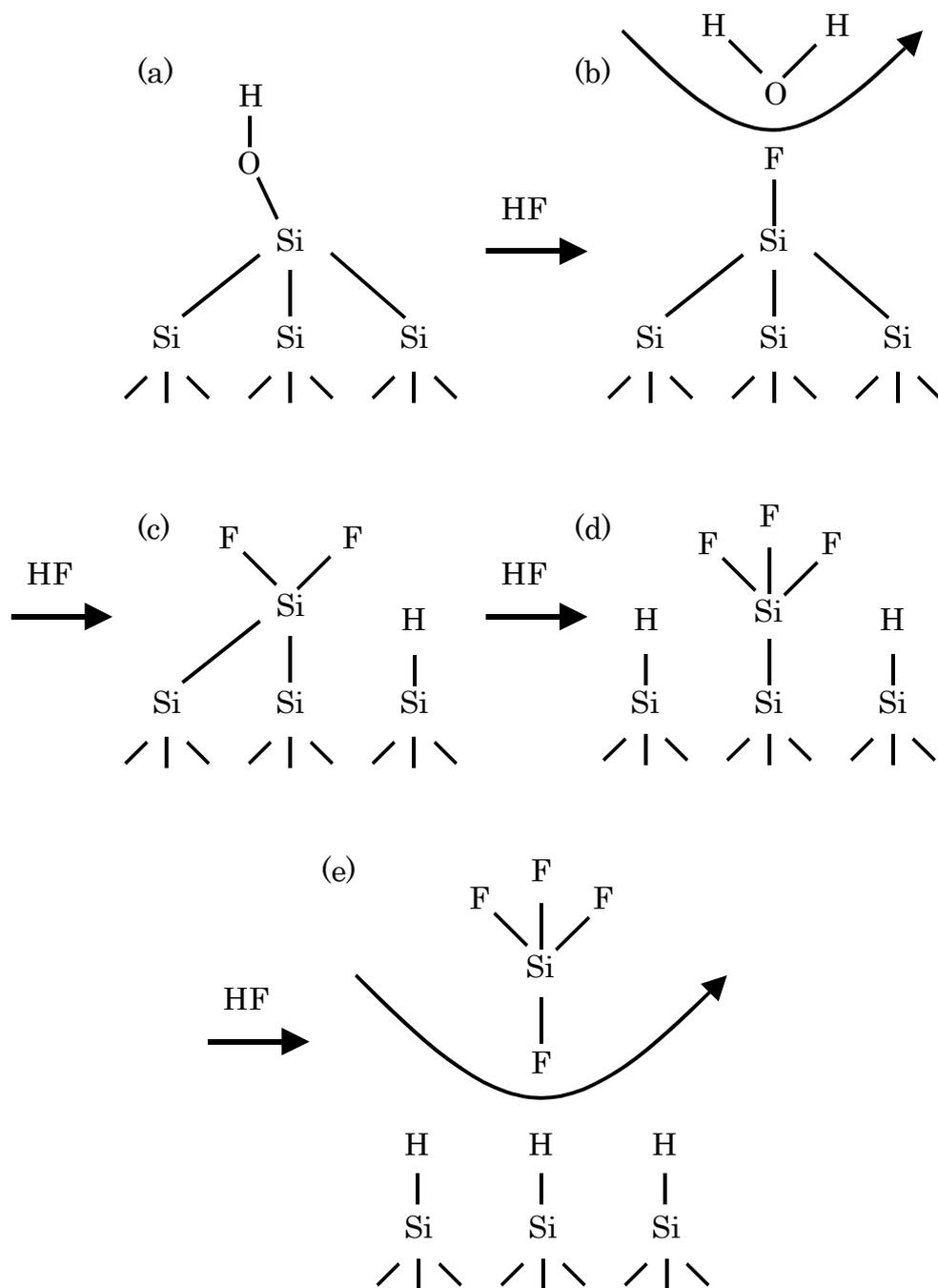


図 3-1 水素終端メカニズム

3 - 2 表面構造

完全結晶を1つの平面で切断したときに現れる表面を理想表面(ideal surface)といい、元の完全結晶をバルク(bulk)という。通常、表面は、切断によって表面第1層の原子は相手のいない結合手を空間に差し出したままになっているため、現実の表面は一般的に理想表面と異なっている。この飽和していない結合手をダングリングボンド(dangling bond)という。表面付近の原子はダングリングボンドのエネルギーが高く不安定なため、表面エネルギーを下げるように移動(変位)し、表面に垂直な方向への変位を表面緩和(surface relaxation)、平行な方向への変位を表面再構成(surface reconstruction)という。

ここでは、まず Si(001)表面構造について述べ、それから H-Si(001)表面構造について述べる

3 - 2 - 1 Si(001)²⁾

Si(001)表面構造は理想表面では図3-2(a)のように1つの原子あたり2個のダングリングボンドを持って1×1構造をしている。しかしダングリングボンドはエネルギーが高く不安定なため、実際の構造ではエネルギーを下げようとして表面再構成が生じ、それによって隣接した表面原子は二量体(ダイマー)を形成しSi(001)2×1対称ダイマー構造となる(図3-2(b))。Si(001)ではすべての表面原子がダイマーを形成することで、不安定なダングリングボンドの面密度を減らし、表面エネルギーを安定化する。

Si(001)2×1対称ダイマー構造ではまだ原子あたり1つずつダングリングボンドが残っているが、図3-2(c)のように非対称に傾くことでさらにエネルギーを下げる事ができる。非対称に傾くと、真空側に突き出しバックボンドとのなす角が鋭くなった原子のダングリングボンドのエネルギーが低下し、バルク側に押しつけられた原子のダングリングボンドのエネルギーが高くなり、の原子から の原子へ電子の移動が起きてエネルギーが安定化する。図3-2(c)

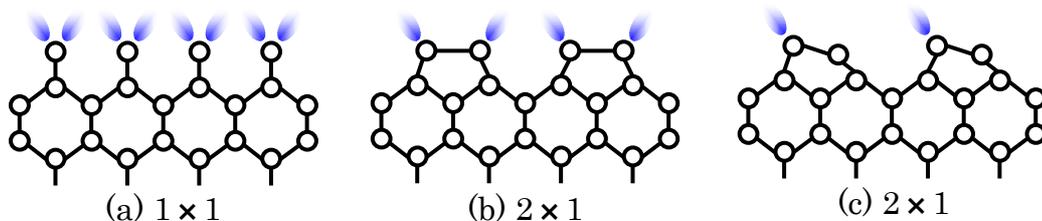


図 3-2 Si(001)表面構造 (a) 1×1 ideal surface
(b) 2×1 symmetric (c) 2×1 canted

のような構造をSi(001)2×1非対称ダイマー構造といい，対称構造から非対称構造に変わることによってSi(001)の表面エネルギーが下がる．

Si(001)2×1表面原子は非対称ダイマー構造をしていることが明らかになっており，低温における非対称ダイマー構造では原子列の上下が交替で現れる結果，電子線回折などで観察される表面構造はc(4×2)構造となる．

3-2-2 H-Si(001)

H-Si(001)表面構造には3つの再構成構造が知られている．図3-3にH-Si(001)表面構造のモデルを示す．清浄表面においては，3×2×1で述べたように表面のシリコンダイマーが非対称ダイマー構造を呈することが知られている．超高真空中の清浄な表面ではエネルギー的に安定なダイマーが作る2×1の再構成構造が安定に現れ，表面には1原子あたり1個のダングリングボンドが存在する．この表面にH原子を吸着させると，ダングリングボンドがそれぞれ1個のH原子と結合し，SiダイマーのダングリングボンドをH原子で飽和した2×1モノハイドライド相(monohydride phase)が現れる(図3-3(a))．この表面は650Kで表面をH原子にさらすことによって準備できる³⁾．また，SakuraiとHagstrum³⁾は室温で基板をH原子にさらした後1×1相を観察し，それが，表面の対称ダイハイドライド終端と一致することを示した(図3-3(b))．ChabalとRaghavachari⁴⁾は表面を370KでH原子にさらすことによって3×1相を発見した．この3×1相は図3-3(c)に示すように，モノハイドライド相とダイハイドライド相が混在した構造となっている．また，モノハイドライド相においてさらに水素吸着量が増加すると，Siダイマーを形成している表面のSi-Siボンド(ダイマー結合)が切断されて，表面のSi原子1個あたり2個のH原子が吸着(結合)し，表面を科学的にも安定な状態に変える．

近年では，HF系溶液を用いた方法が用いられており，この場合については，1995年に1×1で覆われた表面の作成が報告されている⁵⁾．

H-Si(001)1×1表面構造を図3-4⁶⁾に示す．(a)は理想的な構造(対称ダイハイドライド相：Symmetric dihydride phase)である．しかしこの構造では，表面

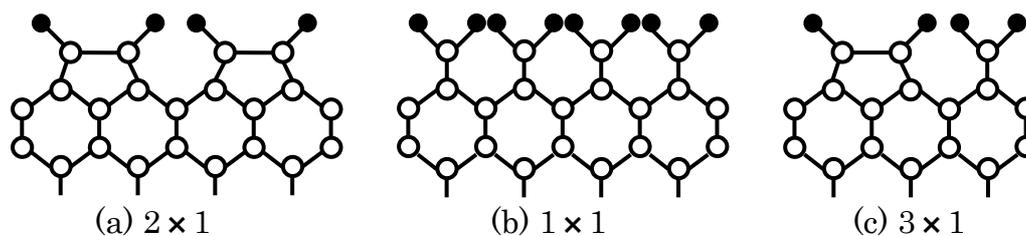


図3-3 H-Si(001)表面構造 (a) 2×1 monohydride (b) 1×1 dihydride (c) 3×1 monohydride plus dihydride

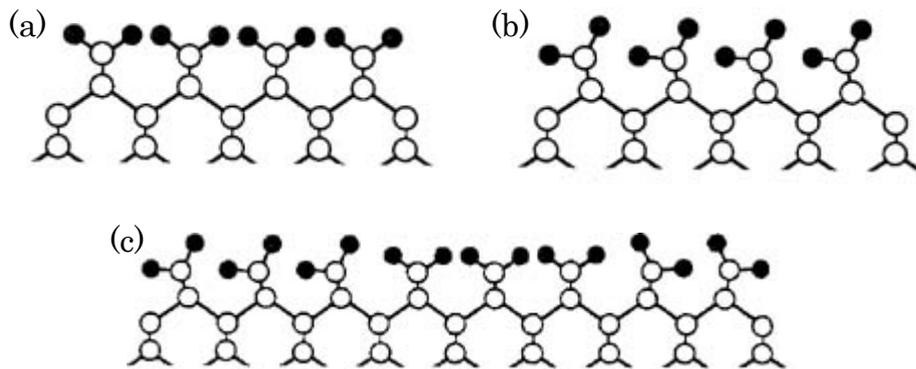


図 3-4 H-Si(001)1 × 1 dihydride
 (a) symmetric (b) canted (c) domain

における H 原子密度が非常に高く、隣接する H 原子間の距離が極めて小さいため、原子間に反発力が働く。そのため 2 個の H 原子は対称に結合せずに、この反発力を緩和するために各々のダイハイドラジカルは傾いて、H 原子間の距離を増大させる傾向があることが指摘されており、(b)のような傾斜したダイハイドライド相(Canted dihydride phase)のモデルが提案されている⁷⁾。もし平坦化された Si(001)面の単一テラス上に、(a)、(b)および(b)と鏡像対称をとる構造の 3 つのダイハイドライド相がランダムに存在した場合、(c)のように表面は不均一なものとなる⁸⁾。

3 - 3 基板表面における水素の役割⁹⁾

水素は最も軽く、基本的な元素である。水素は物質のさまざまな現象に顔を出すことが知られており、中でも半導体プロセスに関係した現象では重要な役割を果たすことが多い。半導体における水素は、バルク内ではドナー・アクセプタを、半導体表面ではダングリングボンドを不活性化することによって、デバイス特性や表面の性質を大きく変える。水素は、このように半導体に関する幅広い現象に顔を出すなじみの多い元素であるにもかかわらず、原子番号も原子量も非常に小さいために分析が困難である。

水素によってダングリングボンドを終端された表面は表面エネルギーが低下し反応性が減少する。また、ダングリングボンドは下地の表面構造の変化に応じて、その向きを変えることで下地の変化に対応していることから、水素によってダングリングボンドを終端された表面は、ダングリングボンドの持つ柔軟性が失われ、表面付近のボンドの硬化が起こり表面原子の動きやすさ(mobility)が減少する。この現象はダングリングボンドが完全に水素終端される

まで続く。ダングリングボンドが水素で完全に終端された Si 表面にさらに水素を供給すると、行き場を失った H 原子が今度は表面の Si-Si ボンドや Si-H ボンドを切断するように働く。その結果、Si 表面の表面エネルギーが上昇し、それに伴い反応性が増加する。また、ダングリングボンドの出現による表面付近のボンドの軟化とそれに伴う表面 Si 原子の移動度の増加と、反対の現象が起こると考えられている。

3 - 4 まとめ

本章では水素終端法、表面構造について述べた。

LSI プロセスではデバイスの微細化とともに、ウエハー上に形成される自然酸化膜がデバイス特性に悪影響を及ぼすことが懸念されている。そのため酸化物を除去し、Si 基板表面を化学的に安定化することが重要となる。

水素終端表面は化学的に安定であることが知られており、超高真空中で清浄な表面を準備したあと原子状 H を照射すれば得られる。一方近年では、Si 基板表面の酸化物の除去、水素終端には HF 系溶液が用いられている。

水素終端した表面では、ダングリングボンドを不活性にし、「表面エネルギーの低下とそれに伴う反応性の減少」と「表面付近のボンドの硬化とそれに伴う表面原子の移動度の減少」が起こる。これに対して、完全に水素終端された表面にさらに水素を供給すると、「表面エネルギーの上昇とそれに伴う反応性の増加」と「表面付近のボンドの軟化とそれに伴う表面原子の移動度の増加」というように、まったく反対の現象が起こる。

- 参考文献 -

- 1) G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi and Y. J. Chabal : Phys. Rev. Lett. 65, 504 (1990).
- 2) 塚田 捷 : 固体物理 25, 559 (1990).
- 3) T. Sakurai and H. D. Hagstrum : Phys. Rev. B14, 1593 (1976).
- 4) Y. J. Chabal and K. Raghavachari : Phys. Rev. Lett. 54, 1055 (1985).
- 5) Y. Morita and H. Tokumoto : Appl. Phys. Lett. 67, 2654 (1995).
- 6) Y. Morita and H. Tokumoto : J. Vac. Sci. Technol. A14, 854 (1996).
- 7) J. E. Northrup : Phys. Rev. B44, 1419 (1991).
- 8) K. Tagami and M. Tsukada : Surf. Sci. 400, 383 (1998).

9) 白石 賢二：応用物理 69, 15 (2000).

第4章 分析手法

本章では、各プローブと固体の相互作用、各種分析手法の特徴について述べ、それらを比較する。

物理的分析手法では、測ろうとする試料に種々のエネルギーを持った電子、イオン、光子などを衝突させ、情報を持って放出されてくる電子、イオン、光子などを検出・分析する。これらの手法はそれぞれが特徴を持っているため、目的に応じて選択する必要がある。本研究では主に TEM, RBS, XPS を用いた。

4 - 1 各種分析手法

4 - 1 - 1 物質との相互作用

固体分析のプローブとして用いられる X 線と電子線など荷電粒子線の最大の相違点は物質との相互作用の大きさである。電子線は物質との相互作用が強いため顕著に多重散乱される。ド・ブロイによると、運動量： p で運動する粒子の持つ波長は次のように表すことができる。

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

ここで波長が $0.1\text{nm}(=1 \text{ \AA})$ になるときの電子のエネルギーを求めると、

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{(6.6 \times 10^{-34})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (1.0 \times 10^{-10})^2} = 149 \text{ [eV]}$$

を得る。100eV 程度のエネルギーを持った電子の波長はちょうど固体の格子間隔に近くなるのがわかる。したがって、この程度のエネルギーを持った電子は結晶と相互作用し回折現象が見られる。この性質を利用した分析手法が低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)である。低速電子線はその散乱断面積の大きさのために物質内部まで侵入することはなく、表面数原子層による回折の情報を得ることができるので表面構造の研究に最も普遍的に用いられてきた。しかし、散乱断面積の大きさは同時に多重散乱の重要性を意味し解析は複雑となる。そこで用いる電子線のエネルギーを上げて多重散乱の影響を減少させ(多重散乱の影響を完全に無視することはできない)、反射型の配置にして表面の構造情報を得るのが反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)である。

イオンの場合には、同じエネルギーでも質量が大きいため λ が小さくなり回折現象が起こりにくくなる。また、RBS 測定では 1~3MeV の He^+ イオンが用

いられ、2MeVのHe⁺イオンの波長は10⁻⁴である。したがって、イオンと固体の相互作用ではイオンを粒子とみなすことができる。イオンが原子と衝突して散乱する場合、散乱前後でイオンおよび原子のもっていた全運動エネルギーが変わらない場合を弾性散乱(elastic scattering)、全運動エネルギーの一部が失われる場合を非弾性散乱(inelastic scattering)という。

光子のエネルギーは次式で与えられる。

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ここで電子線の場合と同様に、波長が0.1nm(=10⁻¹⁰m)になるときの光子のエネルギーを求めると、

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^{-10}} = 12[\text{keV}]$$

したがって、12keV程度のエネルギーをもつ光子を試料に入射させると、電子線と同様に回折する。X線回折においては、X線の散乱断面積は電子線に比べて極めて小さいため、1回散乱のみを考慮すればよく、多重散乱の影響を無視することができる。また、1~10keVまでのエネルギーをもつX線と原子との主な相互作用はフォトンの吸収である。XPSでは、物質によるX線の吸収による光電効果を利用している。光電効果は、内殻電子とX線が相互作用したときに起こる現象である。この相互作用の過程でX線のエネルギーは電子の結合エネルギーと運動エネルギーになるのでX線は消えてしまう。

4 - 1 - 2 分析手法

固体の分析手法にはさまざまな種類があるが、用いるプローブによって4つに分類できる。さらに、入射/出射粒子が同じ場合、異なる場合にわけられる。以下に代表的な手法とその検出粒子を示す。

< 電子をプローブとする分析手法 >

反射高速電子線回折(RHEED) 電子(回折)
 透過電子顕微鏡(TEM) 電子(透過, 回折)
 オージェ電子分光(AES) オージェ電子
 電子プローブマイクロ分析(EPMA) 特性X線

< イオンをプローブとする分析手法 >

ラザフォード後方散乱(RBS) 後方散乱イオン
 粒子励起X線放出(PIXE) 特性X線
 2次イオン質量分析(SIMS) 2次イオン

< 光子をプローブとする分析手法 >

X線光電子分光(XPS) 光電子
 蛍光X線分光(XRFS) 特性X線

X線回折(XRD) X線

<その他の分析手法>

走査型トンネル顕微鏡(STM)

原子間力顕微鏡(AFM)

試料に入射した粒子は、ある場合には弾性的に散乱され、ある場合には試料内で電子遷移を起させる。散乱された粒子や出射線のエネルギーは、試料に含まれる原子の種類についての情報をもっている。電子遷移のエネルギーレベルはその原子に特異なものであるから、出射線のエネルギースペクトルを測定すれば原子の同定ができる。

固体分析を行って求めたい情報は、原子の種類、濃度、深さ方向の分布、そして、構造などである。これらの情報を得るために用いる分析手法は、それぞれが個々の能力をもっており、得られる情報も限られているので、得たい情報の性質によって選ばなければならない。

4 - 2 ラザフォード後方散乱法(RBS)^{1~3)}

4 - 2 - 1 概要

固体中に入った He^+ イオンは余分な電子をすべて剥ぎ取られ、粒子となって高速($10^8 \sim 10^9$ cm/s)で運動しながら、固体を構成する電子や原子核と相互作用する。電子は軽いのでイオンに対して弱い制動を与えるだけであるが、たまたま重い原子核に接近($\sim 10^{-12}$ cm)したイオンは強いクーロン反発を受けて散乱される。散乱後のイオンのエネルギーは、散乱前のエネルギー、散乱角、ターゲット原子核の質量で主として決められる。しかし、散乱直前のエネルギーは入射エネルギー： E_0 から、ターゲット原子核が存在する深さまでのイオンのエネルギー損失分を差し引いた値となる。同様に散乱イオンが真空中に脱出する過程でも深さに応じたエネルギー損失が生じる。こうして一定のエネルギーをもったイオンビームを試料に入射させ、後方散乱されたイオンのエネルギースペクトルを測定し、試料を構成する原子の種類とその深さ分布を知ろうとするのがラザフォード後方散乱(Rutherford Backscattering Spectrometry : RBS)の手法である。したがって、スペクトルの横軸は、散乱角を固定したときの散乱イオンのエネルギーであり、縦軸は散乱イオンの個数である。

RBS の主な特徴は、直感的なデータが迅速に、試料を破壊せずに得られ、チャンネルング技術を併用すれば結晶構造的に詳しい知見が得られるということである。一方で、原子番号が近い元素同士の信号の分離が難しいことや、軽元素の RBS 信号が重元素に比べて小さいこと、深さ分解能が悪い(~ 200 程度)等が短所として考えられる。

RBS の深さ分解能は、主に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。そのため、検出器を試料表面にすれすれの位置(散乱角: θ を 90° より数度大きく)に置いて、試料内におけるイオンの通過距離を見かけ上長くすることで分解能を上げる方法がある。また最近では、半導体検出器の代わりにエネルギー分解能の高い磁場型のエネルギー分析器を用いて、1原子層の分離が可能な RBS も現われてきている⁴⁾。

4 - 2 - 2 原理

RBS の原理として基本的な事項 ,kinematic factor : K ,散乱断面積(確率) ,エネルギー損失について説明する。

(a) kinematic factor : K⁵⁾

プローブとしてイオンを試料に入射させるとき、試料を構成する原子によって散乱されたイオンのエネルギーが異なる。入射エネルギー : E_0 と散乱後のエネルギー : E_1 の比を kinematic factor といい、

$$K = \frac{E_1}{E_0}$$

で表す。

衝突前の入射粒子の質量を M_1 ,速度を v_0 ,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、標的原子の質量を M_2 ,衝突前は静止してエネルギーは 0 ,衝突後の速さを v_2 ,移動方向をとすると(図 4-1) ,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、

$$M_1v_0 = M_1v_1 \cos \theta + M_2v_2 \cos \phi$$

$$0 = M_1v_1 \sin \theta - M_2v_2 \sin \phi$$

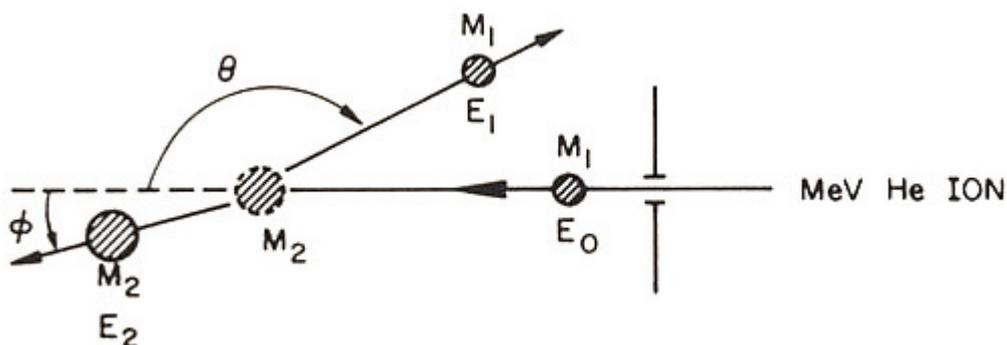


図 4-1 2 体弾性衝突モデル⁵⁾

ここで、 $E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_0^2$ 、 $E_1 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2$ である。これらから kinematic factor : K は、

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

と表される。上式で示されるように散乱されたイオンのエネルギーは、相手原子核の質量： M_2 の関数となるので、散乱イオンのエネルギーから試料に存在する元素の同定ができる。

(b) 散乱断面積⁶⁾

図 4-2 に示されるように一様な分布をもったイオンビームが z 方向に進行し、 z 軸上にある A 原子により散乱されたとき、 z 軸から p だけ離れた微小面積： d を通過したイオンビームが散乱後 d の立体角に広がり、その強度が $I(\theta, \varphi)$ であるとき、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I(\theta, \varphi)}{I_0} = p \left| \frac{dp}{d(\cos \theta)} \right| = \frac{p}{\sin \theta} \left| \frac{dp}{d\theta} \right|$$

を微分散乱断面積(differential scattering cross section)といい、 p を衝突係数(impact parameter)という。ここで θ は散乱角、 φ は x 軸のまわりの角、 I_0 は入射イオンビームの単位面積あたりの強度である。ここで A 原子が球対称であるとき、 $I(\theta, \varphi)$ は φ にはよらず、原子と1つのイオンの軌道は同一平面上にある。

入射イオン、標的原子の原子番号をそれぞれ Z_1, Z_2 、質量数を M_1, M_2 と

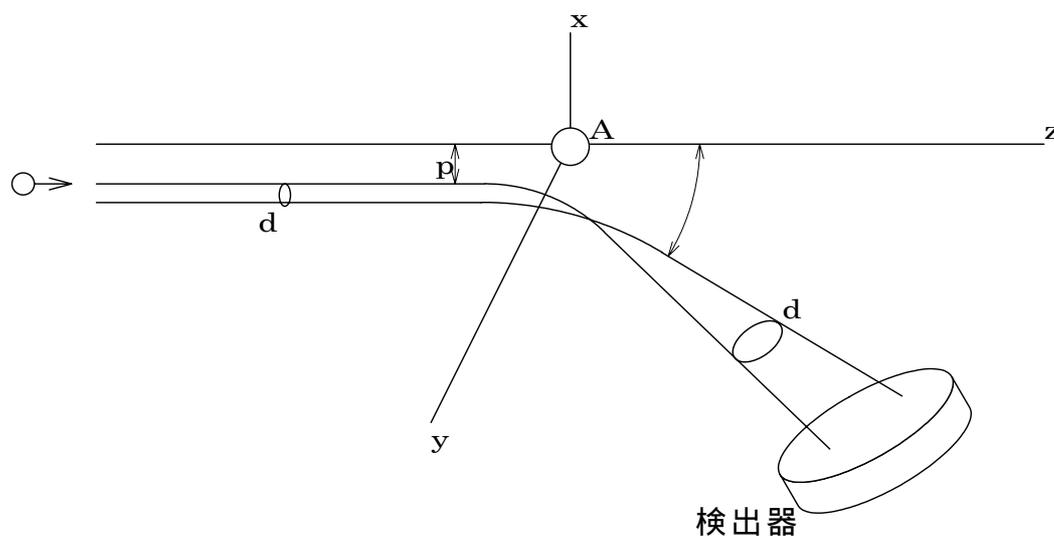


図 4-2 散乱断面積

し、入射イオンのエネルギーを E 、散乱角を θ とすると、ラザフォード散乱の散乱断面積は、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\cos \theta + \left\{ 1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right\}^{1/2} \right]^2}{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}}$$

である。 $M_2 \gg M_1$ の場合、

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

となり、散乱角が小さいとき散乱強度は θ^{-4} に反比例する。

(c) エネルギー損失

試料表面から x のところで散乱されたイオンは、入射/出射のときにそれぞれエネルギーを失うので、散乱されたイオンのエネルギーは E より E' だけ低くなる。このエネルギー損失は、阻止能(イオンが物質中を dx 進むと dE のエネルギーを失うとして (dE/dx) で表される)を用いて、

$$\Delta E = \int \frac{dE}{dx} dx$$

と定義される。実際には、入射エネルギーに比べてエネルギー損失が小さい場

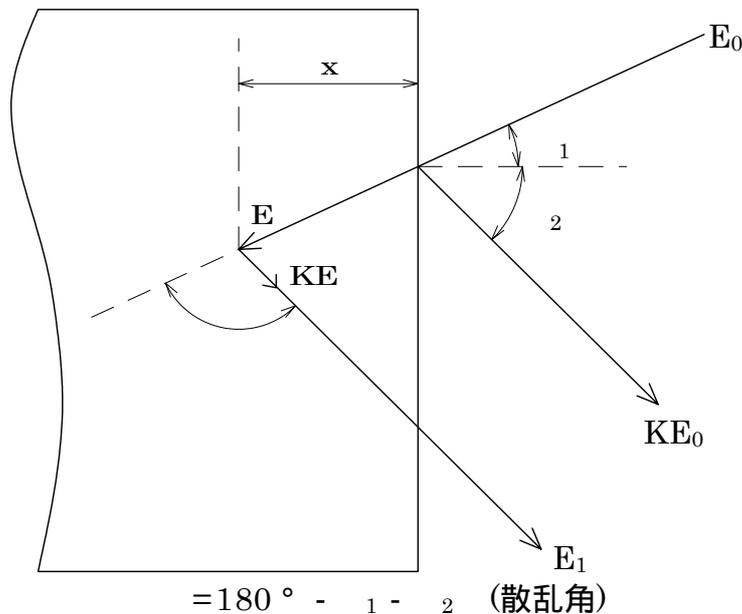


図 4-3 RBS における散乱過程

入射イオンは、1)試料表面から散乱するまで、2)散乱時、3)散乱後に表面に出るまでの3つの過程においてエネルギーを失う

合，(dE/dx)もほとんど変化せず一定とみなすことができ(表面エネルギー近似)，
距離： x を通過する際に失うエネルギー： E は，

$$\Delta E = \frac{dE}{dx} \cdot \Delta x$$

と表すことができ，この E からイオンが衝突した原子核の深さ： x を知ることができる．

図 4-3 において入射イオンのエネルギーは E_0 であり，表面から深さ： x の位置でのエネルギーを E， の方向に散乱されて物質外に出たときのエネルギーを E_1 とする．このとき，入射イオンが散乱されるまでに物質中を進む距離は $x/\cos \theta_1$ であるから，

$$E = E_0 - \frac{x}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0}$$

となる．散乱直後の入射イオンのエネルギーは KE であるから，

$$\begin{aligned} E_1 &= KE - \int_0^{\frac{x}{\cos \theta_2}} \frac{dE}{dx} dx = KE - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \frac{x}{\cos \theta_2} \\ &= KE_0 - \left\{ \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right\} \cdot x \end{aligned}$$

となる．ここで，エネルギー損失： E を KE_0 と E_1 の差とすると，

$$\Delta E \equiv KE_0 - E_1 = [S] \cdot x$$

[S]は後方散乱エネルギー損失因子または S 因子と呼ばれ，

$$[S] \equiv \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0}$$

である．

4 - 2 - 3 チャンネリング

(a) チャンネリング効果

試料にイオンを入射したとき，通常は入射イオンが途中の原子に衝突し散乱される．しかし結晶性のよい試料では，結晶軸に沿った方向(aligned 方向)に高速イオンを入射すると後方散乱されるイオンの数は，結晶軸からはずれた方向(random 方向)に入射する場合とで二桁近く減少する．このことは，図 4-4 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約 10° ずれたところからそれぞれ見てみるとわかる．前者が aligned 後者が random の方向である．アラインド方向では結晶内に原子列で囲まれた大きな空間があることがわかる．これをチャンネル(channel)と呼ぶ．チャンネル中を散乱なしで侵入していくイ

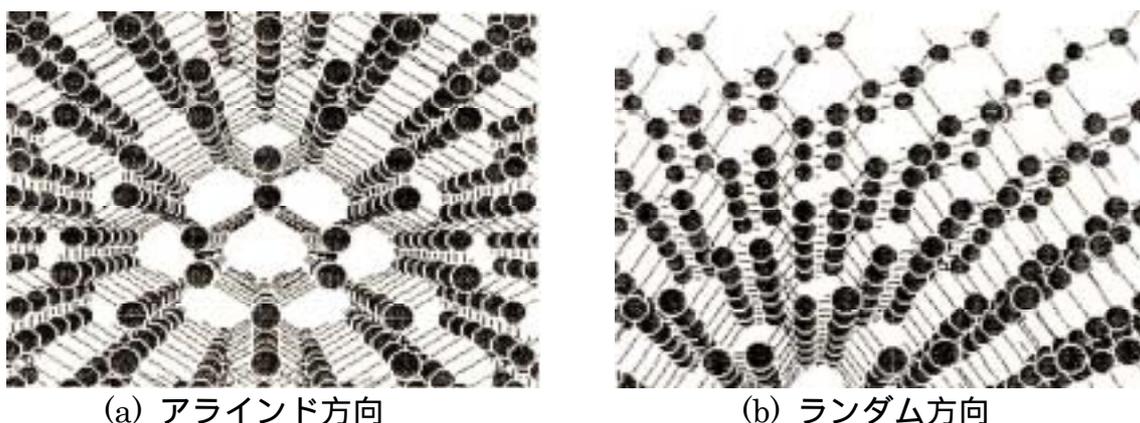


図 4-4 ダイヤモンド型結晶の原子配列²⁾

オンをチャンネル粒子(channel particles)といい、このような現象をチャンネルリング効果(channeling effect)という。そして入射方向が結晶軸に平行な場合を軸チャンネルリング(axial channeling)、結晶面に平行入射した場合を面チャンネルリング(planar channeling)という。

チャンネル方向に入射したイオンの散乱に寄与する原子は、まず、表面に存在する原子である。表面の原子は、イオンの入射方向がどうであれ、必ずイオンビームにさらされるから、その散乱収量は変わらない。結晶構造が、表面構造をも含めて理想的であれば、第二層以下の原子は表面原子の影(シャドーコーン)になって散乱には寄与しないことになる(シャドーイング効果)。しかし、実際の表面構造は再構成や緩和などのひずみを含むし、原子の熱振動の効果もあるので、表面層からのイオンの散乱は理想的に表面第一層だけからというわけにはいかない。このことから、チャンネルリングは表面の原子構造と熱振動の研究に有力な手段となる。次にチャンネルリングイオンの散乱に寄与するものは固体内部(薄膜中や薄膜/基板界面)においてチャンネル中に存在する原子(不純物、格子間原子などの欠陥)である。このことから、チャンネルリングは不純物原子の格子間位置や界面構造の情報を与えてくれる。

(b) チャンネリングディップ

イオンビームを試料の結晶軸に合わせて入射し、結晶軸を中心に試料を回転させると、入射方向と結晶軸が一致したところ($\theta = 0$)では I_{\min} が大きい場合に比べて強度が著しく減少する。このとき図 4-5 のようなカーブが得られる。このカーブをチャンネルリングディップカーブといい、このカーブにおける凹みをチャンネルリングディップという。ランダム方向に入射したときの強度を 1 としたとき、 $\theta = 0$ における強度: I_{\min} を最小収量、強度が $1 - I_{\min}$ の 1/2 になるときの θ を $\theta_{1/2}$ とし、これをチャンネルリングディップの半値幅という。

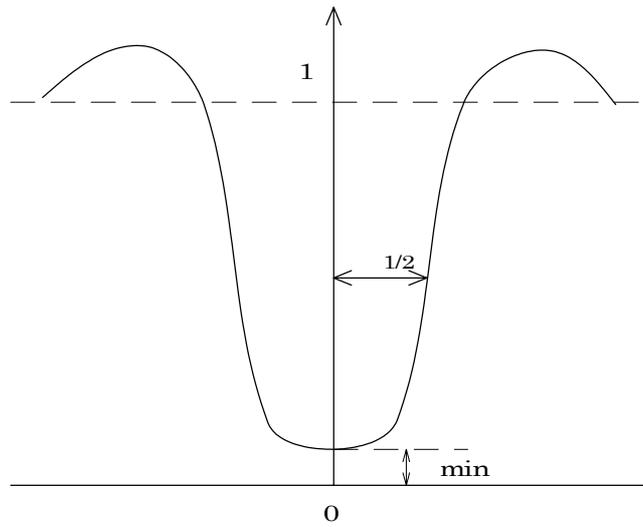


図 4-5 チャンネリングディップカーブ

半値幅： $1/2$ は次式で近似できる³⁾。

$$\Psi_{1/2} = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed}}$$

Z_1 : 入射イオンの原子番号

Z_2 : ターゲット原子の原子番号

e : 電子の電荷

E : 入射イオンのエネルギー

d : 入射イオンと平行な原子列の原子間距離

(c) 二原子モデル^{2,5,7)}

チャンネルリング条件下での入射イオンと原子列との相互作用を考える手始めに、二原子モデルを取り上げる。

図 4-6 に示すように、距離： d だけ離れて結合している 2 個の原子(Z_2)に、結合方向に平行に、イオンビーム(Z_1)がエネルギー： E_0 をもって入射するとき、衝突パラメータ： p で入射してきたイオンが 1 番目の原子により小角散乱したときの散乱角： θ は、ラザフォード散乱の式、

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \cong \frac{\theta}{2} \cong \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 p}$$

で与えられる。このとき、図中に示したイオンと 2 番目の原子との距離： r は、

$$\begin{aligned} r &= p + d \tan\theta \\ &= p + \frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E_0 p} \end{aligned}$$

となる。 r が最小となる p の値は、

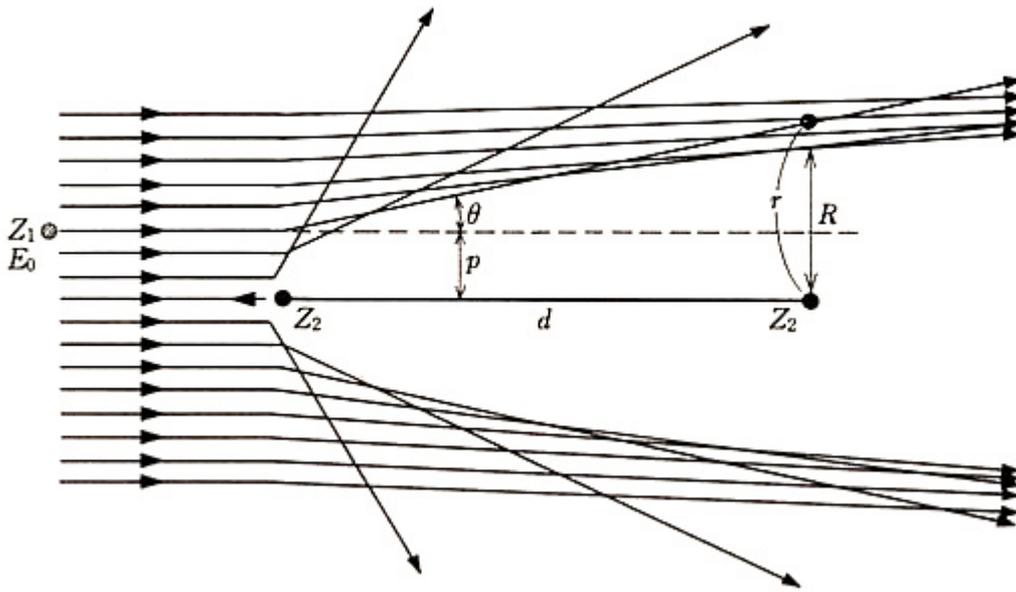


図 4-6 2個の原子が並ぶ方向に平行にイオンビームが入射したときの散乱の模式図²⁾

$$dr/dp = 0 \text{ より } p = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E_0} \right)^{1/2}$$

と求められて、このとき r の最小値： R は、

$$R = 2 \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E_0} \right)^{1/2}$$

となる。この R はシャドーコーン半径と呼ばれる。

イオンビームは一様な密度をもって入射してくるが、1番目の原子によって散乱を受けた後ではある分布を持つようになる。2番目の原子のところで分布： $f(r)$ は、粒子数保存の関係： $f(r)2\pi r dr = f(p)2\pi p dp$ から、

$$f(r) = 0, \quad (r < R)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sqrt{1 - (R^2/r^2)}} + \sqrt{1 - (R^2/r^2)} \right], \quad (r > R)$$

と求められる。 $f(p)$ は入射フラックスの分布で1と規格化している。 p と r の関係、および $f(r)$ と r の関係をそれぞれ図4-7(a), (b)に示す。 $r = R$ において $f(r)$ が急に大きくなる。この現象はフラックスピーキング(flux peaking)と呼ばれる。

次に2原子モデルでのイオンの広角散乱の確率を求める。1番目の原子は散乱断面積の大きさにかかわらず必ず散乱に寄与するので、1番目の原子によ

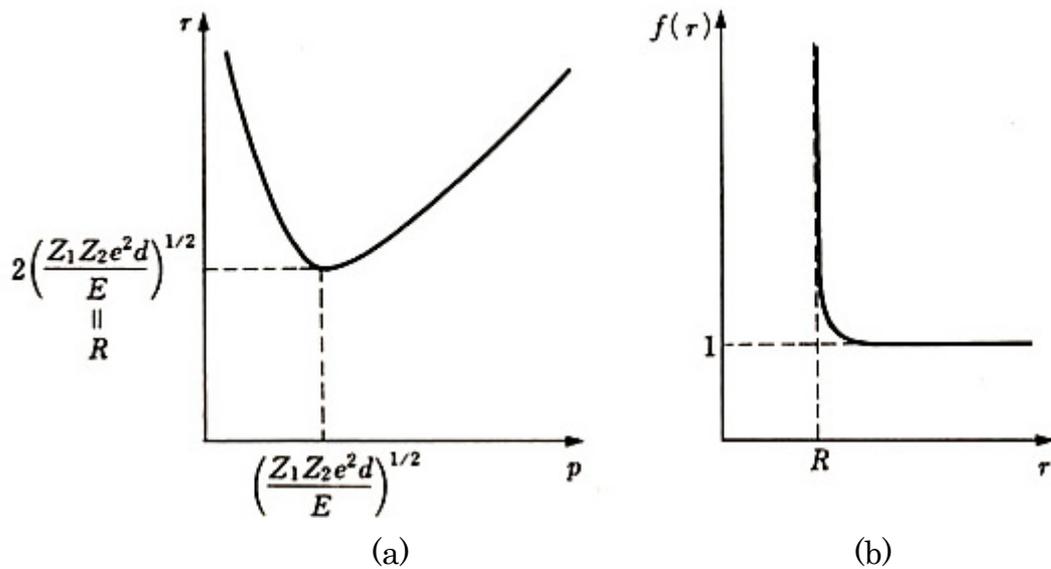


図 4-7 イオンビームの分布²⁾

(a) 衝突パラメータ： p と散乱イオン 2 番目の原子間の距離： r の関係

(b) r の関数として描いたイオンビームのフラックス分布： $f(r)$

る散乱確率を 1 とする．原子が完全に静止していれば，図 4-6 のように，2 番目の原子にはイオンが近づかないので，2 番目の原子による散乱確率は 0 となるが，実際には熱振動をしているため散乱に寄与する．熱振動による原子の位置の分布がガウス型であるとするとき，ある瞬間に原子が熱振動のために平衡点から距離： r だけ離れた点に存在する確率： $P(r)$ は，

$$dP(r) = \frac{2\pi r dr}{\pi \rho^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\rho^2}\right)$$

で与えられる．ここで， ρ は熱振動振幅である．イオンの散乱確率： I は，この原子の存在確率とフラックス分布： $f(r)$ の重なり積分として計算でき，

$$\begin{aligned} I &= I_1 + I_2 \\ &= \int f(p) dP(p) + \int f(r) dP(r) \\ &= 1 + \left(1 + \frac{R^2}{2\rho^2}\right) \exp\left(-\frac{R^2}{2\rho^2}\right) \end{aligned}$$

となる． I_1 は 1 番目の原子の寄与で， I_2 は 2 番目の原子の寄与である．この式から散乱確率： I は，シャドーコーン半径と熱振動振幅の比，すなわち， R/ρ という一つのパラメータによって決定することがわかる． I と R/ρ の関係を図 4-8

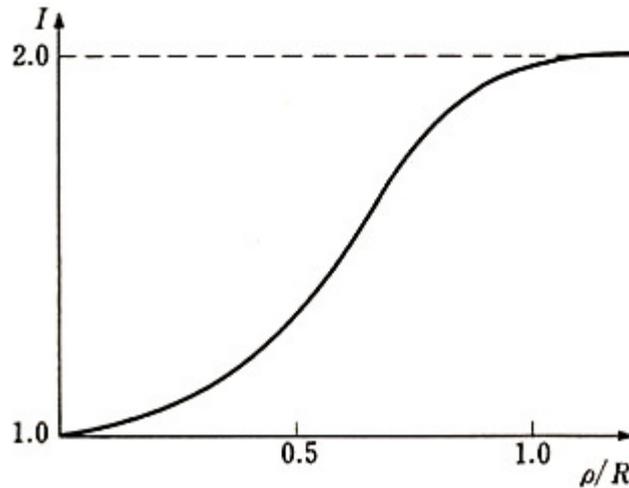


図 4-8 イオンの散乱確率：I と ρ/R の関係²⁾

に示す。 ρ/R の値によっては、I は 1 よりもかなり大きく 2 に近くなることもある。実際イオンビームから見ると、2 個の原子は図 4-6 のように整列しているのではなくて、熱振動で乱れ、2 番目の原子も頻繁に散乱に寄与している。

図 4-6 でイオンビームの入射方向が原子列の方向から大きくずれると、散乱強度：I は 2 となる。これは random case での散乱に相当する。aligned case と random case での散乱収量の比は、一般に、minimum yield と呼ばれ、 I_{min} と書かれる(チャンネルングディップの $\theta = 0$ における強度： I_{min} と同じである)。二原子モデルでは、 I_{min} は一つのパラメータ： ρ/R だけで決まったが、実際には結晶欠陥などが関与する。

4 - 2 - 4 装置の構成

図 4-9 に本研究で用いた RBS 装置(日新ハイボルテージ(株)製タンデム型加速器)を示す。この装置は主にイオン源と加速器およびターゲットチェンバーから構成され、真空系はすべてターボ分子ポンプとロータリーポンプの組み合わせで構成されている。以下に装置の構成について述べる。

デュオプラズマトロン型イオン源

ソースガスポンベから供給された He ガスから電子を剥ぎ取り He^+ 、 He^{++} イオンを生成する。

Li カナル

Li の蒸気によって He^+ 、 He^{++} イオンを He イオンに荷電変換する。

イオン分析電磁石

イオン源で生成される各種イオンを質量分離し、He イオンのみをタンデム型加速器に導く。

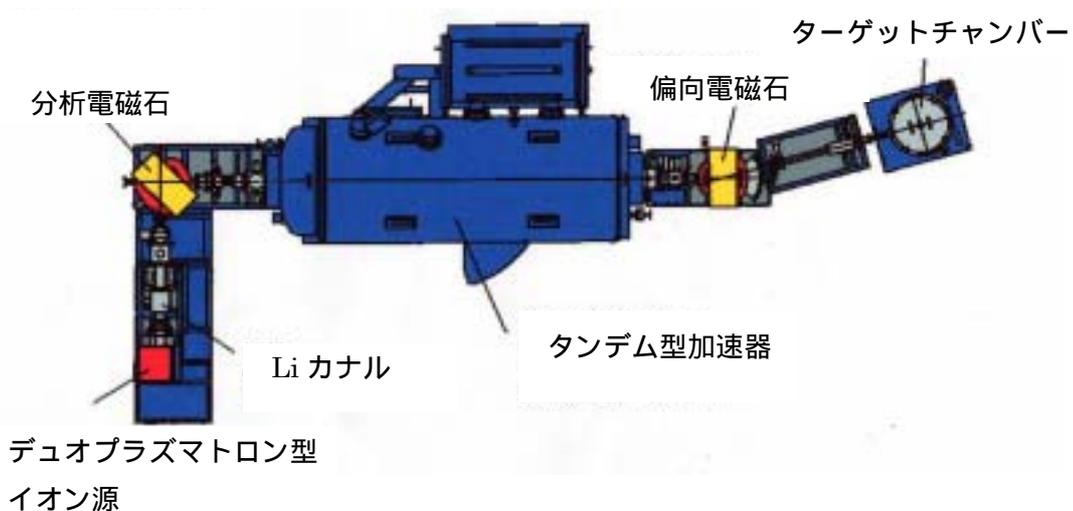


図 4-9 RBS 装置

タンデム型加速器

He イオンは正の高電圧でいったん加速された後、ストリッピングガスによって電子が剥ぎ取られ(He⁺イオンに変換)、同じ正の高電圧で再度進行方向に加速する。

イオン偏向電磁石

再度不純物イオンを除き、望むイオン(He⁺または He⁺⁺)のみを、コリメータスリットを通してターゲットチェンバーに搬送する。

ターゲットチェンバー

サンプルを取り付けるための2軸回転、2軸並進の合計4軸のゴニオメータと散乱イオンのエネルギーを測定する固体検出器(Solid State Detector: SSD)が二つ(170°固定、移動)置かれている。検出器のエネルギー分解能はどちらも12keVであるが、配線によるCRや雑音などの影響で総合的なエネルギー分解能は約20keVである。

4 - 3 X線光電子分光(XPS)⁸⁾

4 - 3 - 1 概要

X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS または Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)は代表的な表面分析装置の一つで、固体の表面から数 nm の深さ領域に関する元素および化学結合状態の分析に用いられている。また、Ar イオンでエッチングすることにより、最表面の汚染物を除去した面やミクロンオーダーまでの深さ方向分析が可能である。

XPSの大きな特徴は、表面にある原子の化学結合状態に関する情報を得ることができる点にある。同じ元素でも化学結合の状態が異なると光電子のピークが数 eV シフトする場合がある。この結合エネルギーの変化をケミカルシフトという。

4 - 3 - 2 原理

高真空中で固体試料表面に特定エネルギーの軟 X 線(AlK 線または MgK 線)を照射すると、光電効果により試料から電子が放出される。このときに発生する電子を光電子と呼び、これをアナライザーに導き、電子の運動エネルギーで分けてスペクトルとして検出する。光電子は深い領域からも放出されるが、そのような光電子は試料表面に到達するまでに非弾性散乱により運動エネルギーを失うため、ピークとしては検出されず、スペクトルのバックグラウンドとなる。非弾性散乱せず(エネルギーを失わず)に試料表面から脱出した数 nm の深さ領域の光電子のみがピークとして検出され、分析に用いられる。スペクトルの横軸は電子の運動エネルギーで表示され、放出される光電子のエネルギーは次式で表される。

$$E_k' = h\nu - E_b - \Phi$$

ここで、 E_b : 結合エネルギー(bonding energy), $h\nu$: 入射した X 線のエネルギー

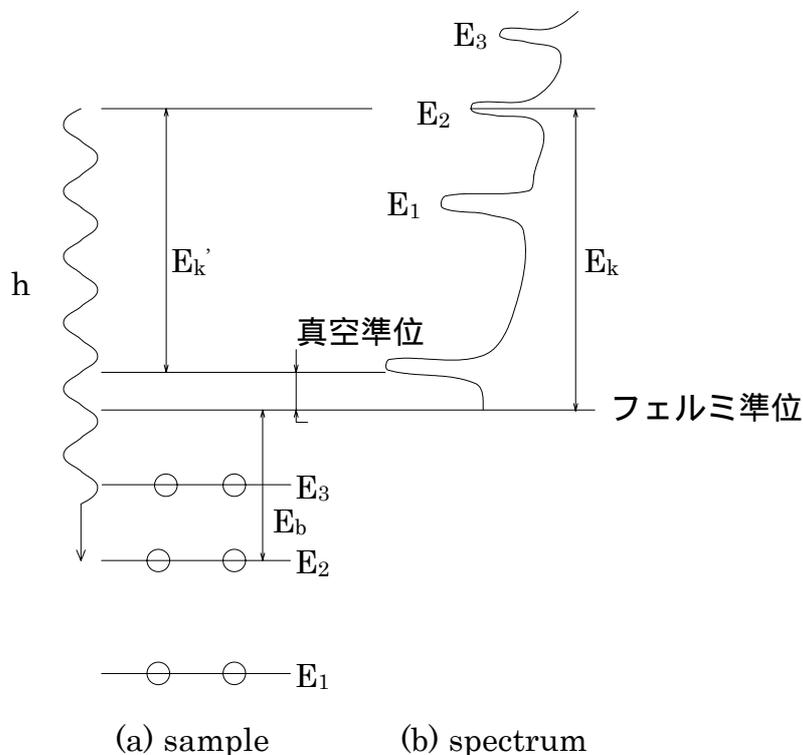


図 4-10 XPS 測定におけるエネルギー模式図

E_k' : 発生した光電子の運動エネルギー(kinetic energy) , ϕ : 試料の仕事関数(work function)である(図 4-10) . 光電子の運動エネルギーをフェルミ準位から測定すると , $h\nu$ が一定であれば上式より結合エネルギー(E_b)は照射した軟 X 線のエネルギー($h\nu$)と光電子の運動エネルギー(E_k)の差として求められる . 各種原子の内殻電子は固有の結合エネルギーを持っているため , 検出された電子の結合エネルギーから元素の種類 , 信号強度から元素の比率を調べることができる .

4 - 3 - 3 電子の脱出過程

電子分光法では , 電子や X 線のプローブを試料表面に照射し , 放出される電子を検出・分析を行う . したがって , 電子分光法における深さ分解能 , 分析可能な深さは , 電子が非弾性散乱を受けてエネルギーが変わってしまうまでの深さで決まる . 電子の脱出深さは , 「あるエネルギーをもった電子がそのエネルギーを失うことなく進行できる固体中での距離」と定義される .

入射電子 , あるいは光子は , 試料の表面から奥深くまで侵入する(1~10 μ m) . 一方 , オージェ電子 , あるいは光電子は元素に固有な決まったエネルギーをもっていて , 試料奥で発生したものは表面を脱出するまでにエネルギーを失う . そのため , 励起された電子の平均自由行程は 0.1nm~数 nm と小さく , 光電子は表面近傍からのみ放出される . 即ち , 表面に敏感な分析が可能となる . また , より表面に近い(表面から数層)情報を得たいときには , 電子の脱出深さの角度依存性を利用するのが有効である .

電子はほぼ等方的に表面から放出されると考えてよいが , 検出器の配置方向によって電子の固体表面からの脱出深さが異なる(図 4-11) . すなわち , 電子の脱出深さ : d は電子の平均自由行程 : λ に検出器の方向 : θ を考慮したものである .

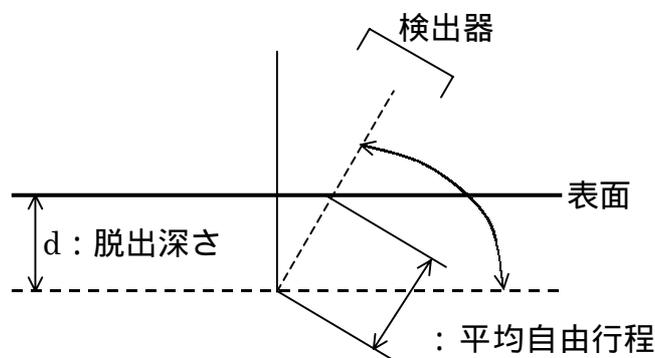


図 4-11 電子の固体内における平均自由行程 : λ と脱出深さ : d との関係

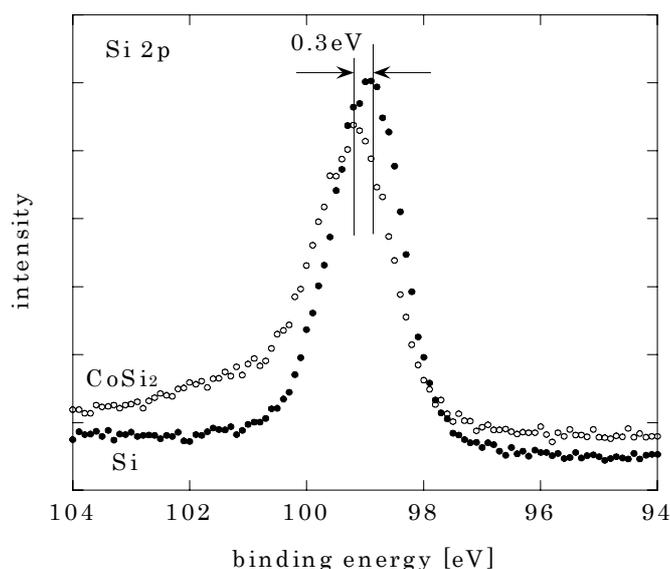


図 4-12 Si と CoSi₂ で比較した Si 2p ピークのケミカルシフト

$$d = \lambda \sin\theta$$

電子の脱出深さは電子のエネルギーによって異なるが、数 ~20 くらいである。従って、検出器の方向を試料表面に垂直な方向から斜め方向に変化させることにより、脱出深さが小さくなりより表面に近い情報を得ることができる。

4 - 3 - 4 ケミカルシフト

CoSi₂ 形成に伴う Si 2p ピークのケミカルシフトを図 4-12 に示す。H-Si(001)上に Co を堆積し熱処理を行い、C、O などの表面不純物をイオンスパッタリングにより除去したときの Si 2p ピーク(CoSi₂)と、さらにエッチングを行い、Co のピークが消えたときの Si 2p ピーク(Si)を比較したとき、Si のピークに比べて CoSi₂ のピークは 0.3eV 高エネルギー側にシフトしている。また、CoSi₂ のピークが高エネルギー側ですそを引いている。これは熱処理による CoSi₂ の形成で Si の結合状態が変化し、Si-Co 結合ができたからと考えられる⁹⁾。

4 - 3 - 5 装置の構成

図 4-13 に本研究で用いた XPS 装置(OMICRON 製)を示す。以下に装置の構成について述べる。

(a) 真空系

分析室は超高真空(Ultra High Vacuum : UHV)が得られるようになっており、排気系はロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプおよびチタンサブレーションポンプ(Titanium Sublimation Pump : TSP)で構成されて

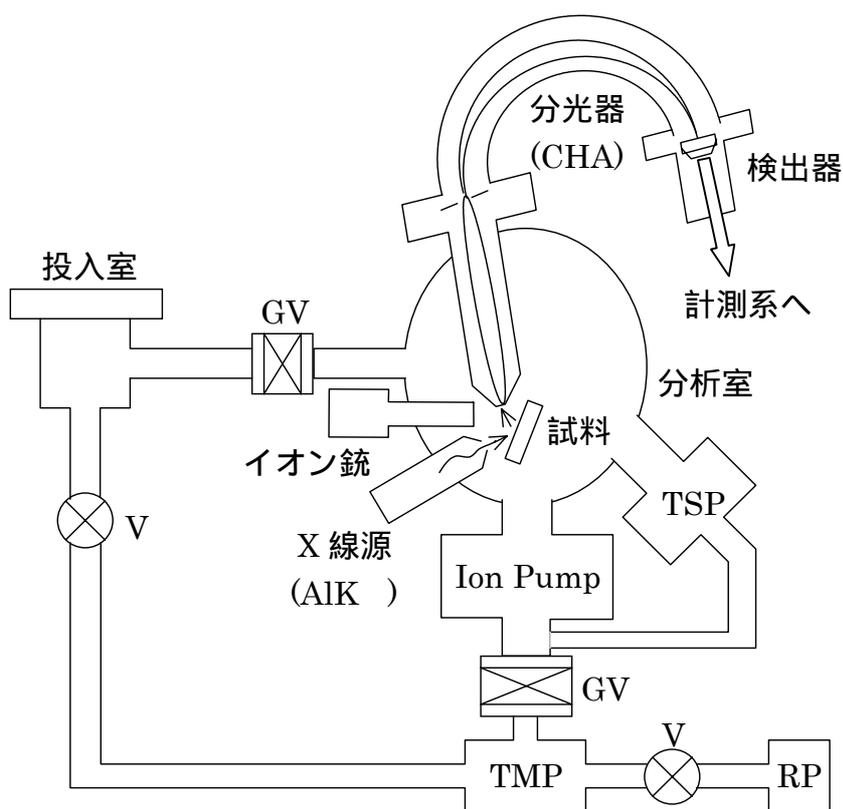


図 4-13 XPS 装置の概略図

いる．試料投入室はロータリーポンプとターボ分子ポンプとによって排気され，分析室とは手動ゲートバルブで連結されている．分析室の排気はイオンポンプ，サブリメーションポンプで行われ，粗排気は投入室のロータリー/ターボとで行う．真空度の測定にはイオンゲージを用いた．ベーキングを150 で1日行い， 3×10^{-10} Torrの到達真空度が得られる．

(b) X線源

XPSに用いられるX線源はX線回折(X-Ray Diffraction : XRD)や蛍光X線分析(X-Ray Fluorescent : XRF)に用いられるそれと原理的には変わりはなく，真空中で通電されたフィラメントから発生した熱電子を加速し，ターゲット(金属)に衝突させることによって発生する特性X線を利用している．表4-1にX線の種類と

線種	エネルギー (eV)	半値幅 (eV)
Mg K α	1253.6	0.70
Al K α	1486.6	0.85
Si K α	1739.5	1.20
Zr L α	2042.4	0.77
Ag L α	2984.0	< 3.00
Ti L α	4511.0	1.40
Cr L α	5414.7	1.80
Cu L α	8048.0	2.50

表4-1 X線源の性質

エネルギー，半値幅(Full Width at Half Maximum : FWHM)を示す．一般に XPS では，AlK 線や MgK 線が使用されている．本研究では AlK 線を用いた．

(c) 分光器，検出器

XPS では，固体から励起した光電子の運動エネルギー分布を測定しているため，電子の軌道を電場により曲げて，所定のエネルギーの電子数を計測する必要がある．この装置は分光器と呼ばれ，同心半球型分光器(Concentric Hemispherical Analyser : CHA)や円筒鏡型分光器(Cylindrical Mirror Analyser : CMA)などの種類がある．XPS では，分析器自身の透過率が高い，エネルギー分解能が高い，などの理由から CHA を採用した装置が多い．

通常 CHA は入射レンズと組み合わせて使用される．入射レンズは，試料表面から放出された光電子を CHA 入射口にフォーカスさせる，減速によって分解能を調節する，光電子像の倍率を設定し分析領域を入射スリットへ投影する，などの役割を担っている．

入射レンズによる電子の減速法には 2 種類あり，一つは，電子を減速させるときに初期エネルギーから一定の比率で減速する方法，もう一つは，一定の通過エネルギーに減速する方法である．前者は CRR(Constant Retarding Ratio)あるいは FRR(Fixed Retarding Ratio)モードと呼ばれており，この場合には相対分解能が一定の値をとる．後者は CAT(Constant Analyzer Transmission)あるいは FAT(Fixed Analyzer Transmission)モードと呼ばれ，この場合には絶対分解能が一定となる．XPS では通常後者の FAT モードで使用するのが一般的である．分光器によってエネルギー分別された光電子の検出には，光電子増倍管(チャンネルترونマルチプライヤー，マイクロチャンネルプレート)が用いられている．

(d) 深さ分析機構

試料表面のクリーニングや深さ分析を行う機構として，通常イオン銃が備えられている．イオン銃は一般に電子衝撃型であり，フィラメントから発生した熱電子をアルゴン気体中($\sim 10^{-5}$ Torr)に照射することによってアルゴンをイオン化し，これを数 keV に加速して試料表面に照射する．この衝撃によって試料の表面はエッチングされるため，表面の清浄化と深さ方向の分析が可能となる．

4 - 4 各種分析手法の比較

本研究で使用した手法と代表的な手法を表 4-2 に示す．

本研究で知りたい情報は，界面反応(水素終端によるシリサイド化反応への影響)，シリサイドの組成(Co:Si=1:2 であるか)，結晶性(CoSi₂の結晶性，CoSi₂/Si

界面構造)である。これらの観点から各種分析手法を比較し、本研究で主に用いた RBS の有効性について述べる。なお RHEED は、熱処理中の結晶成長のその場観察にのみ使用したのでここでは割愛する。

(a) **界面反応** TEM, RBS, XPS, (AES)

RBS は界面反応(Co と Si の相互拡散)と同時に元素の同定や深さ分布が可能となるが、深さ分解能が ~ 200 なのでそれ以下の反応はわからない。一方、断面 TEM は分解能が ~ 2 で、原子の配列を観察できその変化から反応を見ることができる。しかしこれら 2 つの手法では直感的なデータしか得られないため、より詳しく知るには、化学結合状態分析が可能である AES や XPS を用いればよい。これらの手法は、界面反応による結合状態の変化をケミカルシフトとして検出することができる。

(b) **シリサイドの組成** RBS, XPS, (AES)

本研究では RBS によりシリサイドの組成を求めた。RBS は AES や XPS に比べて、感度や深さ分解能が悪い。しかし、AES や XPS で深さ分布を調べるには、Ar イオンで試料表面を少しずつ削りながら測定するので、測定に長時間を要しその上測定後には試料に穴があいてしまう。つまり破壊検査である。また、AES や XPS は表面状態に左右されやすい。その点 RBS は非破壊で深さ方向の分布を知ることができ、散乱イオン数の比から組成が求まる簡単さがある。また、本研究では深さ分解能を上げるためにため、検出器を試料表面にすれす

分析法	情報	深さ	元素同定	結合状態	表面構造	非破壊性
AES	元素の同定 組成分析	~ 20			×	×
RHEED	表面結晶構造	\sim 数ML	×	×		
TEM	結晶構造 原子配列		×	×		×
RBS	元素同定 深さ方向分析	$\sim \mu\text{m}$		×		
XPS	元素同定 結合状態	~ 20			×	×
XRD	結晶構造	$\sim \mu\text{m}$		×		

- (注) 1. 各項目に対して、○：可能，×：不可能
 2. RBSの表面構造欄の○はチャンネルリングにより可能であるため
 3. 非破壊性欄の○の記号は分析目的によって異なるため

表4-2 各種分析手法の比較

れの位置(散乱角： $\theta = 100^\circ$)に置いて測定した。

RBS では化学結合に関する情報は得られないので，組成比が 1:2 であっても CoSi_2 が形成されたと厳密には言えない．化学結合状態を知るには XPS を使用すればいい．

(c) **結晶性(界面構造)** RHEED，TEM，RBS/channeling，(XRD)

一般に結晶性の評価には TEM，XRD が用いられる．なぜなら，断面 TEM では試料の構成原子の原子列を直視することができ，回折法では結晶構造を反映した回折パターンが得られるからである．RBS/channeling では原子列を見ることはできないし，結晶構造も得ることはできない．しかし，熱処理後の結晶性が熱処理前に比べてどの程度改善されたのか，定量的に知ることができる．また CoSi_2/Si 界面に関する情報も得ることができる．チャンネルリングの実験では，RBS 測定 + 入射ビームに対する結晶の軸合わせが事前に必要である．そのため RBS 測定ほど迅速に測定できるわけではないが，RBS が本来もっている元素同定やその深さ方向プロファイリングの能力に併せて，同時に結晶性についても知ることができる．また，チャンネルリングでは回折法と異なりすべての議論が実空間で進むので，RBS 同様，直感的なデータを与えてくれる．

4 - 5 まとめ

固体分析を行って求めたい情報は，原子の種類，濃度，深さ方向の分布，そして，構造などである．これらの情報を得るために用いる分析手法は，それぞれが個々の能力をもっており，得られる情報も限られているので，何が知りたいのか，どんな情報が得られるのかを理解し，目的にあった分析手法を用いる必要がある．そして，必要に応じていくらかの手法を併用すべきである(例えば，RBS で深さ分布，XPS で化学結合状態，XRD で結晶性)．

RBS/channeling では，元素の同定，深さ分布に併せて結晶性を定量的に知ることができる．そして，回折法と異なりすべての議論が実空間で進み，結晶模型を手にとって構造を議論できる簡単さがある．また，TEM は原子の配列と結晶構造を，XPS は化学結合状態を与えてくれる．したがって，RBS/channeling と TEM および XPS とを併用することは CoSi_2 膜の結晶性評価に有効であると思われる．

- 参考文献 -

- 1) 応用物理学会 / 薄膜・表面物理分科会 編：“ 薄膜作成ハンドブック ”, 共立出版 (1991).
- 2) 平木 昭夫, 成沢 忠 共著：“ 表面・界面の分析と評価 ”, オーム社 (1994).
- 3) J. R. Tesmer, M. Nastasi, J. C. Barbour, C. J. Maggiore and J. W. Mayer：“ HANDBOOK OF MODERN ION BEAM MATERIALS ANALYSIS ”, Materials Research Society (1995).
- 4) 木村 健二, 中嶋 薫：表面科学 22, 431 (2001)；第 22 回表面科学講演大会講演予稿集, 2H07(p.7) (2002).
- 5) L. C. Feldman, and J. W. Mayer：“ FUNDAMENTALS OF SURFACE AND THIN FILM ANALYSIS ”, North-Holland (1986).
- 6) 藤本 文範, 小牧 研一郎 共編：“ イオンビーム工学 - イオン・固体相互作用編 - ”, 内田老鶴園 (1995).
- 7) 成沢 忠：表面科学 4, 157 (1983).
- 8) 澤田 嗣朗, 田沼 繁夫, 田中 浩三 編集幹事 / 日本表面科学会 編：“ X 線光電子分光法 ”, 丸善 (1998).
- 9) K. Hirose, T. Saitoh, A. Hanta and M. Uda：Surf. Sci. 433-435, 581 (1999).

第5章 CoSi₂のエピタキシャル成長

本章では H-Si(001)上に CoSi₂ がエピタキシャル成長することを示す。Si 表面を水素終端すると、~400 °C 以下での Co-Si 反応を抑制できることがわかった。そのため Co₂Si や CoSi が形成されず、~460 °C で水素が熱脱離し直接 CoSi₂ のエピタキシャル成長が始まる。そして、このエピタキシャル CoSi₂ 膜と Si の界面は原子的に平坦な界面となる。また、初期の Co 膜厚が薄いほど結晶性が良いが、厚いと CoSi₂ 膜中にクラックが生じてしまう。

5 - 1 はじめに

CoSi₂ は CaF₂ 型の結晶構造をしており、Si との格子不整合が-1.2%と小さいため Si 基板の上にエピタキシャル成長するとされている。その上、低抵抗で高温でも安定であるため CoSi₂ はサリサイドプロセスにおいて最も有望な材料とされている。しかしながら、Si(111)基板の上に比べて Si(001)基板の上では CoSi₂ 膜と基板との界面に{111}ファセットが生じやすく¹⁾、膜厚が不均一となり良好なエピタキシャル成長膜が得られ難いとされている。また、Si(001)上に CoSi₂ をエピタキシャル成長させ平坦な CoSi₂/Si 界面を得るためには、Si 基板中への Co の拡散を遅らせることによって、CoSi₂ が形成される温度(~550 °C)まで Co と Si の反応を抑止し、直接 CoSi₂ を形成、すなわち、準安定相を飛び越えて安定相を形成させる必要がある。

Si(001)上へのエピタキシャル CoSi₂ 膜の形成は、Co と Si の界面に Ti を挟む TIME(Ti Interlayer Mediated Epitaxy)法²⁾と薄い酸化膜(thin SiO_x)を挟む OME(Oxide Mediated Epitaxy)法³⁾、pure Co のかわりに Co-C(carbonic cobalt)⁴⁾を用いる方法が報告されており、Co と Si の界面に挟んだ Ti や SiO₂、pure Co のかわりに用いた Co-C の C が Si 基板中への Co の拡散を制御しエピタキシャル CoSi₂ 膜を形成できるとされている。しかしこれらの方法では、表面に TiN 膜や SiO_x 膜、TiO 膜が残存(CoSi₂ 膜はこれらに覆われている)するなどの問題がある。

Si 基板表面の H 原子はダングリングボンドを終端し、化学的に安定であることが知られている⁵⁾。そしてこの H 原子は、金属原子の堆積後も埋もれた界面(金属/Si 界面)に残っており⁶⁻⁸⁾、~460 °C で熱脱離するので⁹⁾、CoSi₂ 膜の形成後表面には何も残らないと思われる。また、Co は Si 基板と室温でも反応しシリサイドを形成するが¹⁰⁾、Si 基板表面を水素終端することで Co シリサイド相の形成を抑制するといわれている¹¹⁻¹²⁾。したがって、上述した CoSi₂ のエピタ

キシャル成長の条件(Co と Si の拡散障壁 ,Si-rich 相からの反応)を満たし ,TIME 法などにおける問題点も改善することができると考えられる .

本章では , 水素終端によるシリサイド化反応への影響について調査し , Si(001)上に CoSi_2 を直接エピタキシャル成長させ , 平坦な界面を得ることを試みた .

5 - 2 実験方法

実験には p-Si(001)基板を用いて , 表面処理をしていないもの(自然酸化膜つき) , 10%HF 溶液に浸して水素終端を行ったもの , 水素終端後 H 原子を熱脱離させたもの(clean-Si)の 3 種類を準備した . Co は E-gun または分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)を用いて堆積し , 真空中(in-situ)または , 熱処理炉を用いて不活性ガス雰囲気中(ex-situ)で熱処理を行って CoSi_2 を成長した . Co-Si 界面反応を TEM ,RBS ,XPS , CoSi_2 の結晶性を RHEED ,TEM , RBS/channeling により評価した . 測定条件は下記の通りである .

RBS 測定条件

入射イオン : $^4\text{He}^+$, 入射エネルギー : 2MeV , 入射イオンビーム径 : ~1mm , 散乱角 : 100° または 170° , チャンネリング時のイオンの入射方向 : $\langle 001 \rangle$, 照射量 : 20 μC /スペクトル

XPS 測定条件

真空度 : $\sim 5 \times 10^{-10}\text{Torr}$, X 線エネルギー : 1486.6eV(AIK)

5 - 3 実験結果

5 - 3 - 1 RBS 測定による Co 膜厚 , 組成($\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x$)の計算

図 5-1 に H-Si(001)上に Co を堆積(~20nm)した試料の熱処理前後(580 で 30 分)の RBS スペクトルを示す . エネルギーが低くなると Si のスペクトルのカウント数が増加 , また , Co からのカウント数が大きいのは , 散乱断面積がエネルギーの二乗に反比例 , 原子番号の二乗に比例するからである(4 2 2 (b)参照) .

一般に薄膜試料の場合には , 入射イオンのエネルギー損失が物質中での経路の長さに比例するので , スペクトルのチャンネル幅が試料の厚さに対応する . また , ラザフォード後方散乱の散乱断面積は原子番号の二乗に比例するので , 散乱イオンの数の比から膜厚 , 組成を求めることができる . 以下に Co 膜厚 , 組成を求める手順と図 5-1 のスペクトルにおける計算結果を示す .

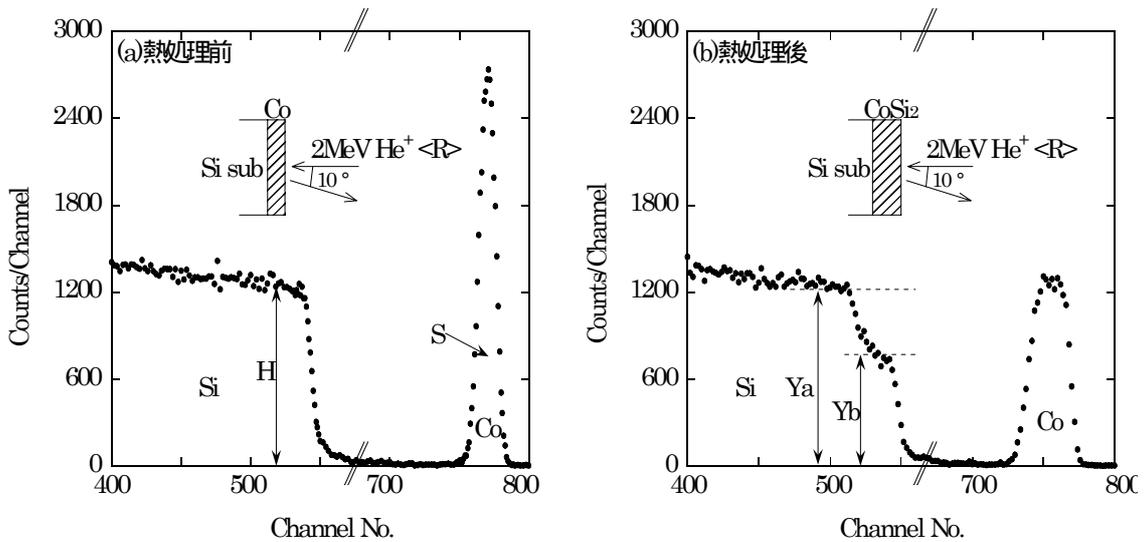


図 5-1 熱処理前後の RBS スペクトル

(1) 1チャンネルあたりのエネルギー幅： E を求める．

Si 表面から散乱されたイオンのエネルギー： E_{Si} は，

$$E_{Si} = (\text{SiのK factor}) \times (\text{入射エネルギー} : E_0)$$

で求まる．実際には，入射エネルギー： E_0 は Co 膜を通過する際にエネルギーを失うので，Si 表面に到達したときには E_0 より低くなる．しかし，入射エネルギーに比べてエネルギー損失が小さい(数 MeV の He^+ イオンの場合 1 あたり $\sim 50\text{eV}$)ので，入射エネルギー： E_0 が損失なく Si 表面に到達すると近似する． E_{Si} の値から 1チャンネルあたりのエネルギー幅： E を求める．

(2) Si の阻止能と E から 1チャンネルあたりの Si の厚さ： t を求める．

$$\Delta t = \frac{\Delta E}{\text{阻止能}}$$

(3) 厚さとカウント数の比から Co 膜厚： T_{Co} が求まる．

$$\frac{T_{Co}}{S} = \frac{\Delta t}{H} [10^{15}\text{atoms/cm}^2]$$

ここで， S は Co からの積分散乱強度， H は Si 表面で散乱されたイオンのカウント数である．散乱断面積は原子番号の二乗に比例するので，Si，Co の原子番号をそれぞれ Z_{Si} ， Z_{Co} として上式を補正すると，

$$Z_{Co}^2 \frac{T_{Co}}{S} = Z_{Si}^2 \frac{\Delta t}{H}$$

となる．従って，Co 膜厚： T_{Co} は次式から求められる．

$$T_{Co} = \left(\frac{Z_{Si}}{Z_{Co}} \right)^2 \times \left(\frac{S}{H} \right) \times \Delta t \text{ [} 10^{15} \text{atoms/cm}^2 \text{]}$$

(4)単位を[nm]に変換する .

上式で求めた Co 膜厚 : T_{Co} の単位は $[10^{15} \text{atoms/cm}^2]$ (単位面積に含まれている原子の数)なので , 次の計算によって $t_{Co}[\text{nm}]$ を得る .

$$t_{Co} = \text{Co原子量}[\text{g/mol}] \times \frac{T_{Co} [10^{15} \text{atoms/cm}^2]}{\text{アボガドロ数}[\text{atoms/mol}]} \times \frac{1}{\text{Co密度}[\text{g/cm}^3]}$$

組成 ($\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x$) は熱処理後のスペクトル (図 5-1(b)) において , Si バルクのスペクトルの高さ : Y_a とシリサイド層での Si のスペクトルの高さ : Y_b の比から x を求めた .

以上の計算により , 熱処理前の試料の Co 膜厚は約 35.5nm で , 熱処理によって $\text{Co}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ が形成されたことがわかる . 膜厚の計算には Co のバルク密度を用いたため (その他種々の誤差が入る) , Co 膜厚が成膜時の設定値 (20nm) よりかなり厚い値となっている . また , 組成の計算においても種々の誤差が入るが , $\text{Co}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ は CoSi_2 が形成されていると考えて良いと思われる .

5 - 3 - 2 シリサイド化反応過程における水素の影響

熱処理温度の違いによる Co-Si シリサイド化反応を , H-Si(001) と薄い自然酸化膜で覆われた Si(001) (以後 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$) について RBS と XPS , ~400 ° で Co-Si シリサイド化反応を H-Si(001) と clean-Si(001) について断面 TEM を用いて観察した .

(a) H-Si(001) と $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ について

それぞれの基板の上に Co を堆積 (~20nm) した試料を 300 ° , 500 ° で 30 分熱処理 (ex-situ) したときの RBS スペクトルを図 5-2 に示す . $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ の試料では , 300 ° でシリサイド化反応が起こっていることがわかる . 一方 , H-Si(001) の試料を 300 ° で熱処理したときのスペクトルは熱処理前のスペクトルと似ており , 500 ° でわずかではあるがシリサイド化反応が Co ピークおよび Si エッジのダレとして見られる . これらの結果から , 薄い自然酸化膜は熱処理における Co の拡散を妨げるのに十分な厚さがなく Co-Si 反応がおこるが , Si 基板表面を水素終端するとシリサイド化反応が遅れることがわかる .

次に , それぞれの基板の上に Co を堆積 (~2nm) した試料を 580 ° で 30 分熱処理 (in-situ) し XPS で測定した . MBE チャンバーから XPS チャンバーへの搬送の際に試料が大気にさらされたため , 表面不純物をイオンスパッタリングにより除去した . 図 5-3 に Si 2p , Co 2p core-level スペクトルを示す . Si 2p ピークは 0.2eV のシフトがみられる . これは , ストイキオメトリのわずかな違い ,

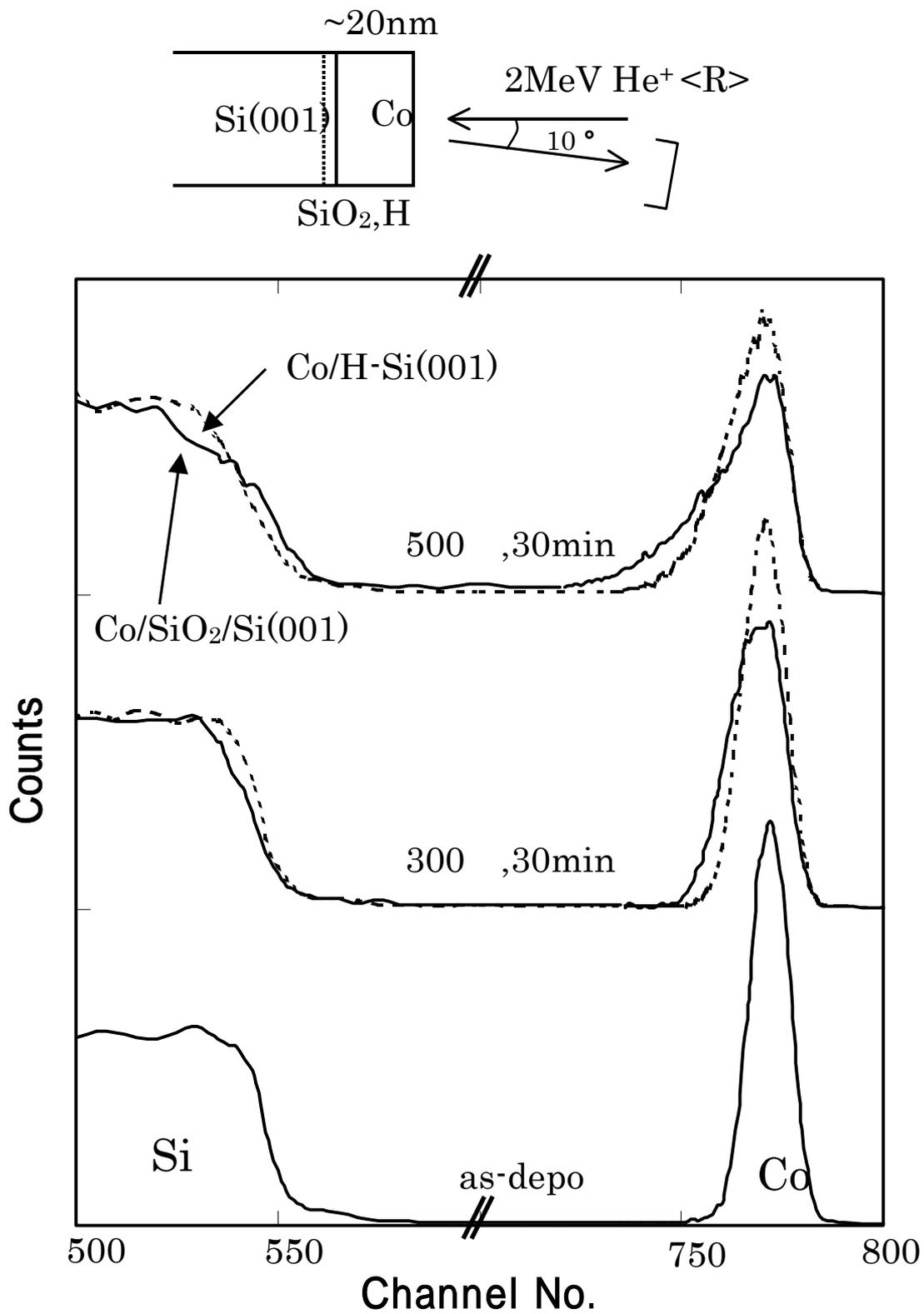


図 5-2 Co/H-Si(001)と Co/SiO₂/Si(001)の RBS スペクトル
(熱処理前, 300 および 500 で 30 分熱処理)

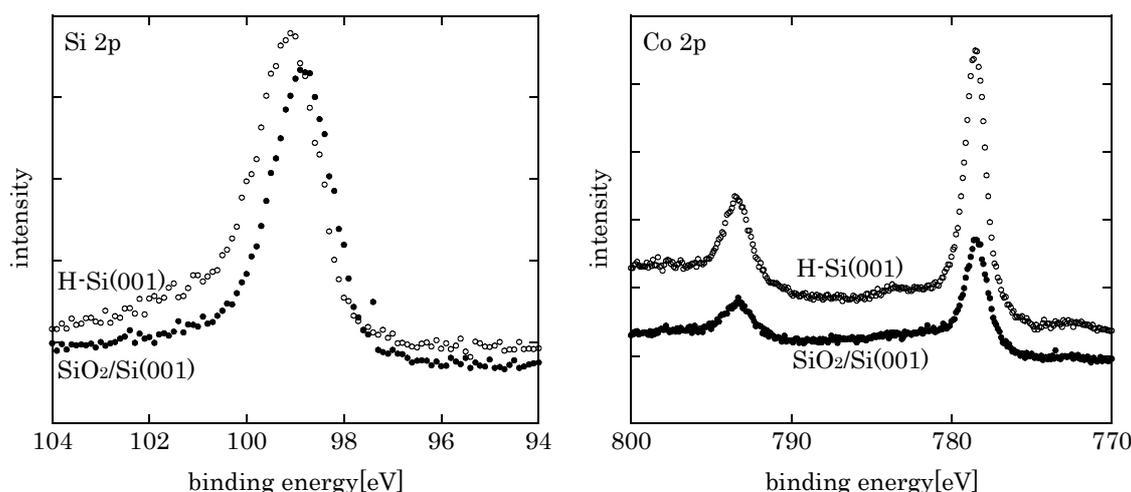


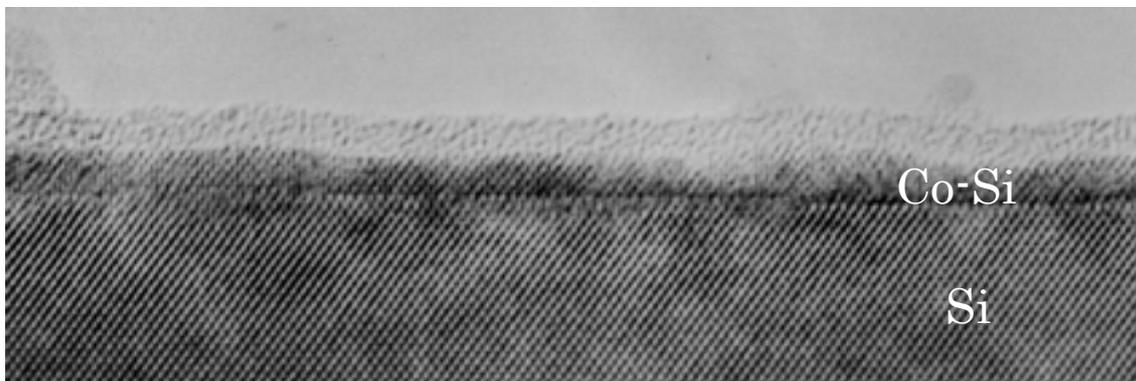
図 5-3 2nmCo/H-Si(001)と 2nmCo/SiO₂/Si(001)の試料を 580 °C で 30 分熱処理したときの Si 2p , Co 2p core-level スペクトル

イオンスパッタリングによる表面状態の変質が影響していると思われる。また、Co 2p_{3/2} ピークは 778.5eV にみられる。この値は過去に報告されている値(シリサイドでの Co 2p level は 778.7 ± 0.2eV にみられる)と一致する¹³⁾。

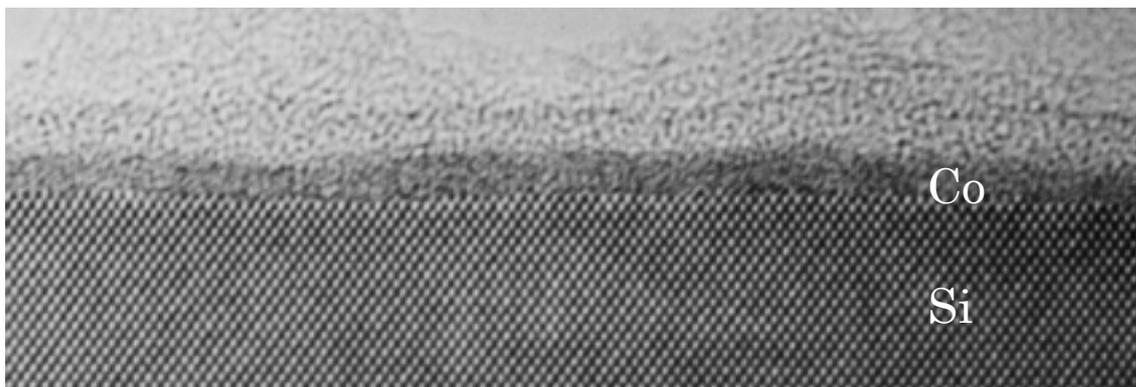
SiO₂/Si(001)の試料では、H-Si(001)の場合に比べて Co 2p ピーク強度が減少しており、Co 2p_{3/2} と Si 2p のピーク比(Co 2p_{3/2}/Si 2p)はそれぞれ 2.5(SiO₂/Si(001))、4.6(H-Si(001))となった。このピーク強度の減少は、“拡散の結果、光電子の脱出深さ範囲内に存在する Co 原子の数が減少している”ことを示す。すなわち、SiO₂/Si(001)では H-Si(001)の場合に比べて Co 原子が Si 基板中により拡散していると考えられる。したがって水素終端した場合、界面の H が低温での界面反応をブロックしているが、界面に薄い自然酸化膜が存在する場合には Co と Si の相互拡散が低温でも生じる。そのため Co 原子が光電子の脱出深さより深くに存在すると推察される。

(b) H-Si(001)と clean-Si(001)について

それぞれの基板の上に Co を堆積(~1.3nm)し 400 °C で 10 分熱処理(in-situ)したときのシリサイド化反応を断面 TEM を用いて観察した。図 5-4 の断面 TEM 像では、H-Si(001)上と clean-Si(001)上における Co-Si 反応に違いが示されている。図 5-4(a)の clean-Si(001)の断面 TEM 像では、Co 膜中にアモルファスの部分も見られるが、<111>方向の原子列が Si 基板から Co 膜中に延びている部分も見られることから、熱処理によって Co-Si 反応が起こり、部分的にシリサイドが形成されていると考えられる。一方、図 5-4(b)の H-Si(001)の断面 TEM 像では、Co 膜全体がアモルファスになっていることから、400 °C では Co と Si の反応が起きていないことを示している。



(a) Co/Si(001)



(b) Co/H-Si(001)

図 5-4 400 で 10 分熱処理した時の断面 TEM 像

以上 RBS, XPS, 断面 TEM の結果から, H-Si(001)上では低温での Co シリサイド相の形成が抑止されるため, Si 基板と格子整合しない Co_2Si , CoSi を形成せず, 直接 Si(001)上に CoSi_2 を成長することが可能であると考えられる.

5 - 3 - 3 H-Si(001)上への CoSi_2 のエピタキシャル成長

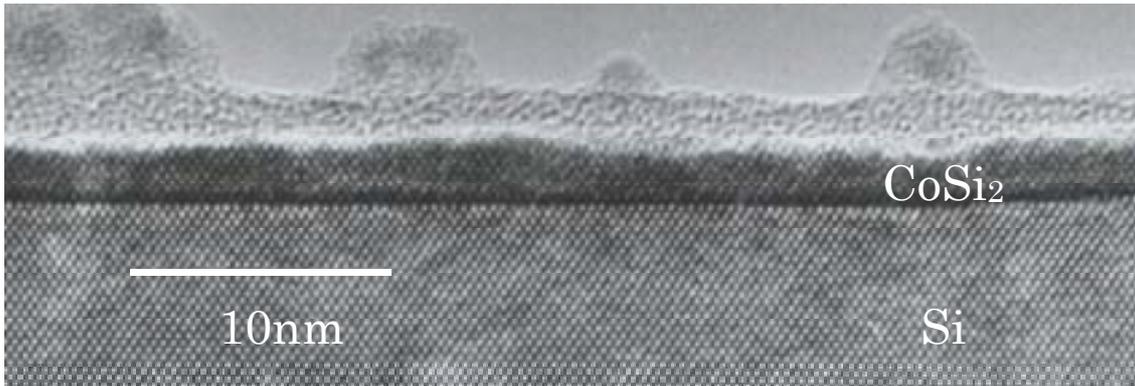
前節で得られた結果を基に, CoSi_2 のエピタキシャル成長を試みた. Co は H-Si(001)上に MBE を用いて室温で堆積($\sim 1.2\text{nm}$)し, MBE チャンバー内で熱処理(650 で 10 分)を行った. RHEED の観察では, 堆積後の多結晶回折パターンが低温での熱処理の間続いていたが, ~ 500 以上でストリークの伸びた RHEED 図形が観察された. これは, シリサイド化反応が起こり, エピタキシャル CoSi_2 膜が形成されたことを示唆する. Si(001)上に CoSi_2 エピタキシャル膜が形成されたときの断面 TEM 像と平面 TEM の回折パターンを図 5-5 に示す. 断面 TEM 像では CoSi_2 の膜厚は均一で, CoSi_2/Si 界面が原子的に平坦である. また, $\langle 111 \rangle$ 方向の原子列が Si 基板から CoSi_2 膜まで連続して伸びていることから, CoSi_2 は Si 基板上にエピタキシャル成長していることがわかる. また平面 TEM の回折パターンにおいて, CoSi_2 構造から期待される $\{200\}$ スポットが Si 結晶の回折パターンに重なって現われており, その他には何も見えていないことから, CoSi_2 がエピタキシャル成長していると判断される.

一方で, CoSi_2 膜中のある部分でクラックが観察された(図 5-6). CoSi_2 と Si は熱膨張係数の大きな違い($\text{CoSi}_2: 9.4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, Si: $2.3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)のため温度が高い(~ 1100)ときには完全に格子整合するが, この温度以下では, CoSi_2 は Si の格子定数より小さく(室温で-1.2%の格子不整合), Si 基板上に形成された CoSi_2 はいつも横方向への引っ張り応力(テンサイルストレス)を受けることになる(図 5-7). そしてこの力は, 温度が低くなるほど強くなる. そのためクラックが形成されると考えられる.

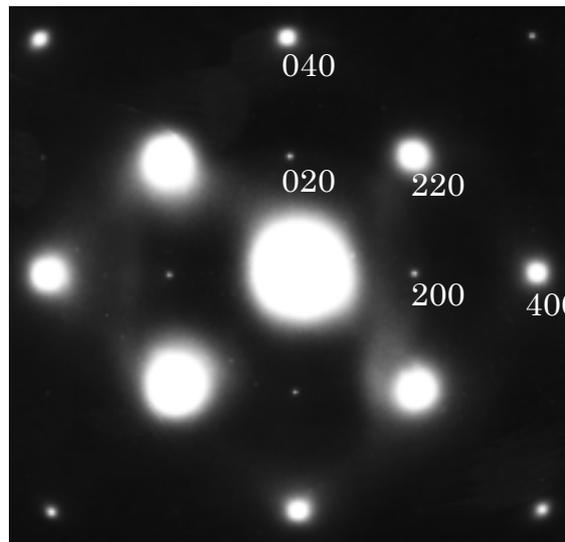
5 - 3 - 4 CoSi_2 の結晶性の初期 Co 膜厚依存性

図 5-8 に H-Si(001)上に Co を堆積($\sim 5\text{nm}$, $\sim 1.7\text{nm}$)し, 580 で 30 分熱処理(in-situ)した時の RBS/channeling スペクトル(散乱角: 100°)を示す. Co の 001 アライン・ランダム比(min)はそれぞれ 92%(5nmCo), 51%(1.7nmCo)となった. また, Si の界面ピークが小さいことから 1.7nm の場合では界面の乱れが小さいことがわかる. したがって, 初期の Co 膜厚が薄いと熱処理による silicide-Si 界面の乱れが小さく, 直径: $\sim 1\text{mm}$ の円内で平均した結晶性が改善される, すなわちクラック等の欠陥密度が小さいと考えられる.

min には表面酸化やその他の表面汚染の影響が含まれている(RBS/channeling 測定は ex-situ で行った)ので 51%という min はそれほど悪くなく, 初期 Co 膜厚が薄いときには結晶性の良い界面が得られていると考えられ



(a) 断面 TEM 像



(b) 回折パターン

図 5-5 $\text{Co}/\text{H-Si}(001)$ を熱処理(650 °C, 10 分)したときの断面 TEM 像(a)と回折パターン(b)

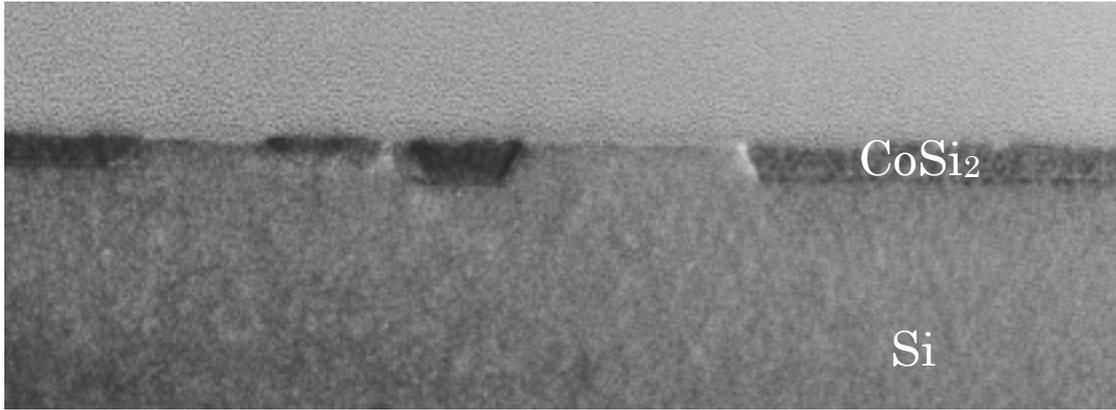


図 5-6 テンサイルストレスによるクラックの形成

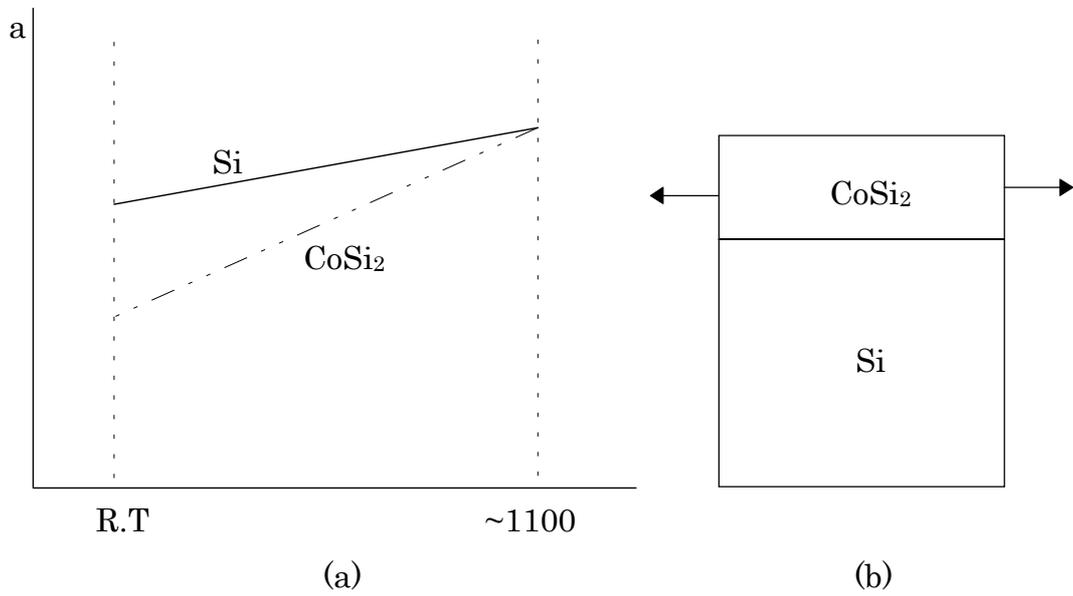


図 5-7 CoSi_2 の受けるストレス
 (a) 温度と格子定数の関係 (b) テンサイルストレス

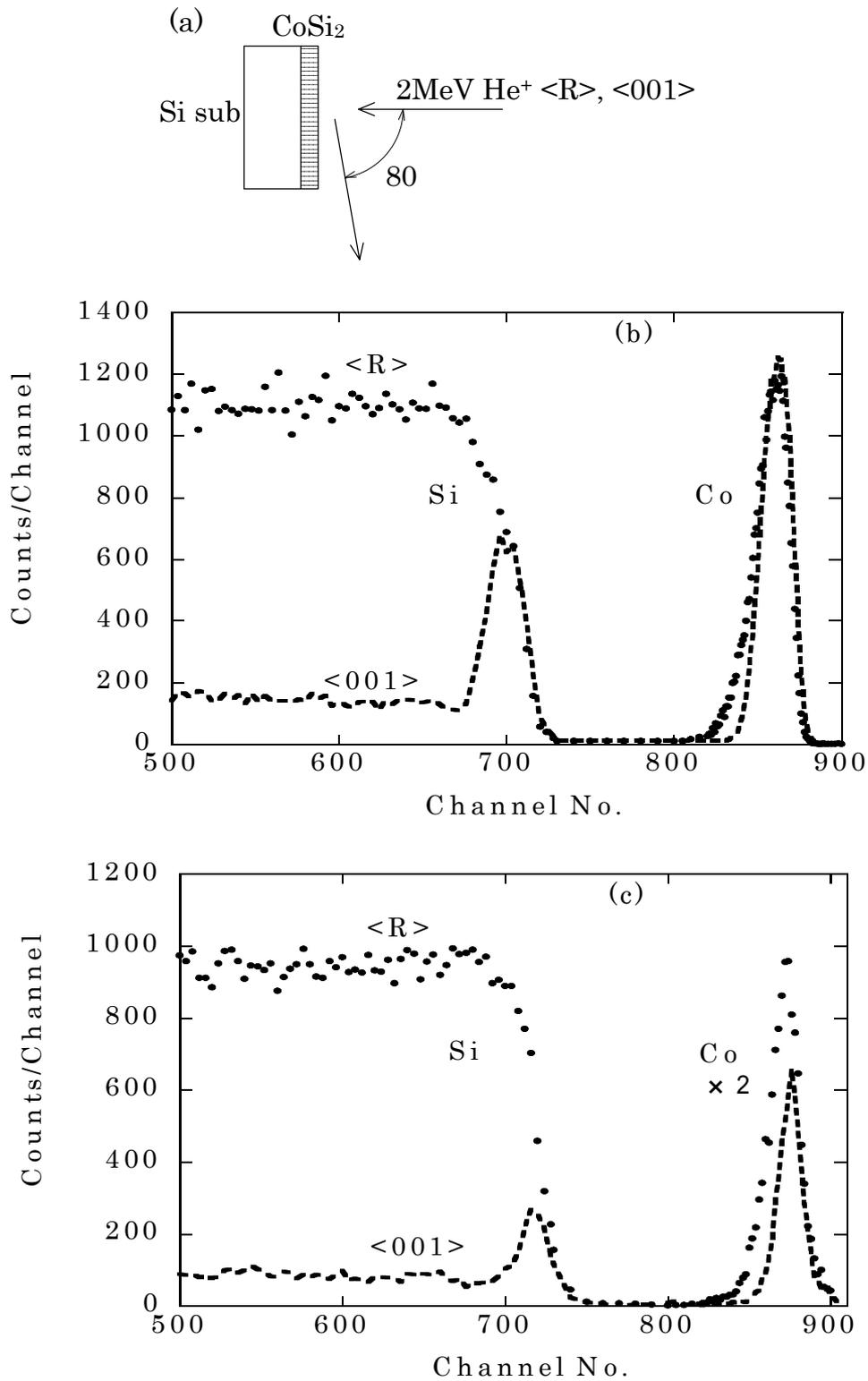


図 5-8 580 で 30 分熱処理したときの RBS/channeling スペクトル
 (a) 散乱の模式図 (b) 5nmCo/H-Si(001) (c) 1.7nmCo/H-Si(001)

る。この点については次節で詳しく考察する。また、RBS スペクトルからの計算による Co 膜厚はそれぞれ 5nm 9.5nm, 1.7nm 3.2nm となった。

以上の結果から、初期 Co 膜厚が $\sim 3\text{nm}$ 以下の場合に界面の結晶性が改善されると思われる。そして、初期 Co 膜厚が厚いとチャンネルリング特性が悪く、クラックが入るなどして界面構造が凹凸になる。このことは、OME 法³⁾での CoSi_2 膜がエピタキシャル成長する初期 Co 膜厚(1-3nm)と一致する。

5 - 4 考察

(a) CoSi_2 形成のメカニズム

Si 基板表面の H 原子は、ダングリングボンドを終端し表面を安定にする⁵⁾。Ni/H-Si(111)の場合、Ni 原子は蒸着量： $\sim 0.8\text{nm}$ までは Si 基板中に潜り込み、表面近傍で“Ni 拡散層(Ni-Si)”を形成し、その後表面に堆積してくることが知られている⁸⁾。Co/H-Si(001)においても Co 原子が似たような振る舞いをすると考えられる。したがって、Co 原子は堆積初期に Si 基板中に潜り込み、その後、水素終端された Si 基板表面上に堆積し、Co/H-Si/Co-Si/Si 界面構造が室温で形成されると推測される。

一方、Si(001)基板上の表面終端した H 原子は $\sim 460^\circ\text{C}$ で熱脱離する⁹⁾。Co/H-Si/Co-Si/Si 界面に埋もれている H 原子は、 $\sim 460^\circ\text{C}$ まで界面に存在していると思われる。そのため、熱処理による低温での Co シリサイド相の形成を抑制し、Co-Si 反応を防ぐ。そして、 $\sim 460^\circ\text{C}$ で Co/H-Si/Co-Si/Si 界面に埋もれた H 原子が熱脱離し、Co/Si 反応(シリサイド化反応)をもたらす。そしてこの温度が CoSi_2 の形成温度に近いことから、 CoSi_2 がエピタキシャル成長し始める。

このように、Co/H-Si における Si 基板と格子整合しない準安定相の形成をスキップするメカニズムは、高温(H 原子が熱脱離する温度)で熱処理をするだけでよく、TIME 法⁶⁾のように 2 段階の熱処理を必要としない。そのため、Co/H-Si は熱処理条件によらず CoSi_2 のエピタキシャル成長を得るのに有効である。

(b) CoSi_2 の結晶性

チャンネルリング測定において構成原子がすべて静止している場合、第二層目以下の原子は散乱に寄与しない。しかし、実際には熱振動をしているため散乱に寄与し、原子列からはみ出した(変位した)原子は散乱に大きく寄与する。そのため、結晶性について議論するには 1 原子列あたり何個の原子が散乱に寄与するかを知ることが良いヒントになる。

ある瞬間に原子が熱振動のために平衡点から距離： r だけ離れた点に存在する確率： $P(r)$ は、

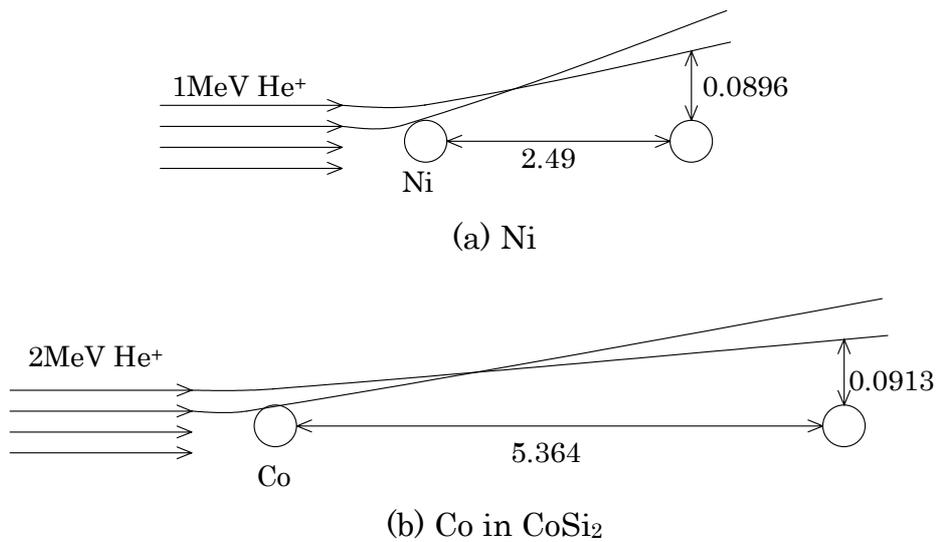


図 5-9 2 原子モデルにおける散乱の模式図

$$P(r) = \frac{1}{\pi\rho^2} \exp\left(-\frac{r^2}{\rho^2}\right)$$

で与えられる(4 - 2 - 3(c)参照)¹⁴⁾ . ここで, 熱振動振幅: は文献 15)の値(単結晶 Ni)を用いた. CoSi_2 の<001>原子列は Co の原子列と Si の原子列の 2 種類からなるので, 熱振動の様子が単結晶の場合とは異なる. しかしここでは, 単結晶 Co の熱振動振幅と同じであると仮定し, さらに熱振動振幅がほぼ同じで, 1 番目の原子で散乱されたあとのイオンビームの分布も同じであると近似する. また, 1 番目の原子で散乱されたイオンと 2 番目の原子との距離は衝突パラメータ: p に依存し, r の最小値: R (シャドーコーン半径)は,

$$R = 2\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E_0}\right)^{1/2}$$

で与えられ, 文献 15)(Ni)と Co in CoSi_2 (以後 Co)の場合について求めると,
Ni の場合: 1MeV, He^+ , Ni, $d=2.49$, <110>

$$R = 2\left(\frac{2 \times 28 \times 14.4 \times 2.49}{1 \times 10^6}\right)^{1/2} = 0.0896 \quad (\text{図 5-9(a)})$$

Co の場合: 2MeV, He^+ , Co, $d=5.364$, <001>

$$R = 2\left(\frac{2 \times 27 \times 14.4 \times 5.364}{2 \times 10^6}\right)^{1/2} = 0.0913 \quad (\text{図 5-9(b)})$$

のようにNiとCoのシャドーコーン半径はほぼ同じ大きさになる。したがって、2番目以降の原子との散乱確率、散乱されたあとのイオンビーム分布が同じであると仮定すると、文献15)よりCo原子列からの散乱強度は2.8atoms/rowと近似できる。

CoSi₂はCaF₂型の結晶構造をしており、格子定数が5.364 なのでCoの面密度は、

$$1\text{ML} = \frac{2\text{atoms}}{(5.364 \times 10^{-8})^2} = 0.695 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$$

となる。図5-8(b)からCoの強度は $28.3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ なので面密度から40.7MLとなる。また、1MLは1.78 となるので[]に換算すると、72.4 (7.24nm)となる。したがって、設定値：1.7nm(測定値：3.2nm)のCoを堆積し熱処理を行うことで7.24nmのCoSi₂が得られたことになる。

1原子列あたり2.8個の原子が散乱に寄与するとし、CoSi₂(7.24nm)が完全にエピタキシャル成長していると仮定すると、1本のCo原子列は14個のCo原子よりできていることになり、 \min は $\frac{2.8}{14} \cong 20\%$ となる。RBS測定では51%

であった。この違いの理由として、

(1)酸化の影響

MBEチャンバーからRBSチャンバーへ移す間、長い時間大気にさらしていたため表面の酸化、または、その他の表面汚染を受けている。

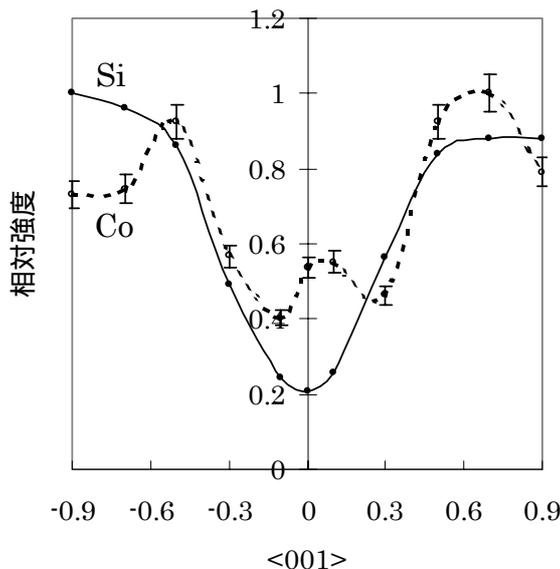


図5-10 1.7nmCo/H-Si(001)の角度スキャン

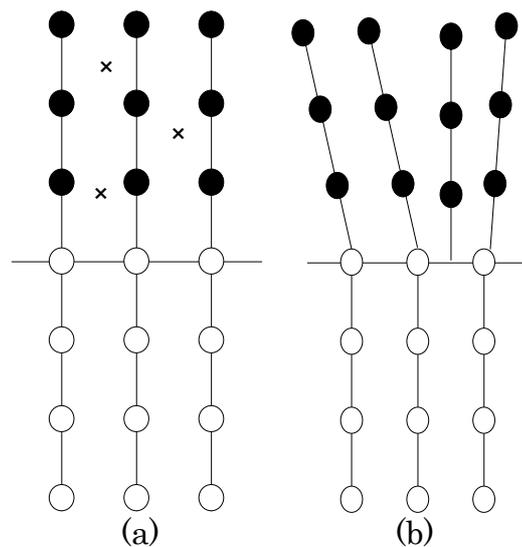


図5-11 角度スキャンの結果から予想される構造

(2) CoSi_2 の結晶性

角度スキンの結果(図 5-10), Co のディップが -0.1° と 0.3° にディップを示していることから, 格子間に Co 原子が存在(interstitial atom)(図 5-11(a)), または, 転位(図 5-11(b))が生じていると推察される. しかし, 前述したようにある膜厚ではクラックが形成されることから転位が生じている可能性が高い.

以上のことが推察される.

5 - 5 まとめ

H-Si(001)上に平坦な界面を持つ CoSi_2 膜をエピタキシャル成長することができた.

まず水素終端によるシリサイド化反応への影響を調べた. エピタキシャル CoSi_2 膜を得るのに有効といわれている酸化膜の代わりに, LSI プロセスで使える自然酸化膜のついた Si と, 同じく LSI プロセスで使える水素終端した Si を比較した. その結果, 自然酸化膜は Co の拡散を妨げるだけの厚さが無く, Co-Si 反応が起こる. しかし, 水素終端 Si は Co-Si 反応を防ぎ, シリサイド化反応を遅らせることが示された. 次に, 有効性がわかった水素終端 Si を LSI プロセスで使えない clean-Si と比較した. この場合も同様に, clean-Si では低温で Co-Si 反応が起こるが, 水素終端 Si では防げることを示された. したがって水素終端 Si は, 低温での Co シリサイド相(metal-rich)の形成を抑制することが示唆される. そして, 高温での熱処理によって Si(001)上に直接 CoSi_2 膜のエピタキシャル成長をもたらすと推察される. このことは, 650 の熱処理によって平坦な界面を持つ CoSi_2 膜がエピタキシャル成長していることが断面 TEM 像から確認できた. また, CoSi_2 膜の結晶性は初期膜厚に依存し, 膜厚が厚い場合より薄い場合のほうが結晶性が改善される. しかし, CoSi_2 と Si の格子定数の違いによるテンサイルストレスによってクラックが形成される.

実験の結果から, 初期の Co 膜厚が $\sim 3\text{nm}$ より薄い場合に良好なエピタキシャル CoSi_2 膜が得られると推察される. しかし, 広い領域では部分的にクラックが形成される. 一方, VLSI における実際のコンタクト領域は非常に狭い. そのため, 部分的にクラックが形成されたとしても, その密度が小さく, クラック部がコンタクト領域内に入る確率が小さければ実用的には問題ないと思われる.

Si 基板の水素終端法は広く知られており, その方法も確立されている. 本研究では, 10%HF 溶液に浸す 純水で洗浄 乾燥とやや簡便な方法で行ったにもかかわらずシリサイド反応の抑制に効果があった. そのためこの手法では,

TIME 法²⁾や OME 法³⁾のように中間層の制御といった難しいプロセスが必要無い。また，H 原子は~460 で熱脱離し Co-Si 反応(シリサイド化反応)をもたらす。そしてこの温度が CoSi₂ の形成温度に近いことから，CoSi₂ がエピタキシャル成長し始める。このことから，Si 基板を水素終端することによって Si 基板と格子整合しない準安定相の形成をスキップするメカニズムは，高温(H 原子が熱脱離する温度)で熱処理をするだけでいい。そのため，Co/H-Si は熱処理条件によらず CoSi₂ のエピタキシャル成長を得るのに有効である。また，H 原子の熱脱離により表面には何も残らないため，LSI プロセスにおいても有効である。

- 参考文献 -

- 1) H. Foll, P. S. Ho and K. N. Tu : Philos. Mag. A45, 31 (1982).
- 2) M. Lawrence A. Dass, David B. Fraser and Chih-Shih Wei : Appl. Phys. Lett. 58, 1308 (1991).
- 3) R. T. Tung : Appl. Phys. Lett. 68, 3461 (1996).
- 4) H. S. Rhee, T. W. Jang and B. T. Ahn : Appl. Phys. Lett. 74, 1003 (1999).
- 5) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and Krishnan Raghvachari : Appl. Phys. Lett. 56, 656 (1990).
- 6) K. Hirose, T. Saitoh, A. Hanta and M. Uda : Surf. Sci. 433-435, 581 (1999).
- 7) K. Fukutani, H. Iwai, Y. Murata and H. Yamashita : Phys. Rev. B59, 13020 (1999).
- 8) K. Hirose, A. Hanta and M. Uda : Appl. Surf. Sci. 162-163, 25 (2000).
- 9) G. Palasantzas, B. Ilge, J. De Nijs and L. J. Geerligs : J. Appl. Phys. 85, 1907 (1999).
- 10) B. Voigtlander, V. Scheuch and H. P. Bonzel : Surf. Sci. 372, 71 (1997).
- 11) M. Copel and R. M. Tromp : Appl. Phys. Lett. 65, 3102 (1994).
- 12) G. Palasantzas, B. Ilge, J. De Nijs and L. J. Geerligs : Surf. Sci. 412-413, 509 (1998).
- 13) K. Prabhakaran, K. Sumitomo and T. Ogino : Appl. Phys. Lett. 68, 1241 (1996).
- 14) L. C. Feldman, and J. W. Mayer : " FUNDAMENTALS OF SURFACE AND THIN FILM ANALYSIS ", North-Holland (1986).
- 15) 成沢 忠 : 表面科学 4, 157 (1983).

第6章 結論

第1章では本研究の背景，目的について述べた．

本研究では，Si(001)上へエピタキシャル CoSi_2 膜を形成する新しい手法を提案し，サブミクロン世代でも適用が可能である CoSi_2 を Si(001)基板上に固相反応法でエピタキシャル成長させることを目的とする．

第2章では，金属/半導体コンタクトについて述べた．

金属/Si 界面では，Al，Au，Ag を除くほとんどの金属がシリサイドを形成するため，シリサイド/Si 界面を考えることは，金属/半導体界面を考える上で一般性を持つ．

第3章では，水素終端法や表面構造について述べ，水素終端表面が化学的に安定であることを示した．

Si 表面にはダングリングボンドが存在し高いエネルギー状態にある．しかし，Si 基板を HF 系溶液に浸すことにより，ダングリングボンドを H 原子で終端すると，表面エネルギーが下がり化学的にも安定となる．

第4章では，本研究で用いた装置について述べ，各種分析手法を比較し，本研究における RBS/channeling の有効性を示した．

RBS/channeling では，元素の同定，深さ分布に併せて結晶性を定量的に知ることができ，すべての議論が実空間で進む簡単さがある．また，TEM および XPS とを併用することでより詳しい情報(原子配列や結晶構造，化学結合状態)が得られる．

第5章では，断面 TEM，RBS/channeling を用いて，Si 基板表面を水素終端することで， CoSi_2 膜が Si(001)上に直接エピタキシャル成長し， CoSi_2/Si 界面が原子的に平坦であることを初めて示した．このエピタキシャル CoSi_2 膜は，シリサイドプロセスにおいて最も有望な材料とされており，低抵抗かつ高温でも安定のため LSI の電極材料として機能し， CoSi_2/Si 界面が原子的に平坦であることから，微細化による浅い接合を形成することができる．また，この手法では TIME 法や OME 法のように中間層の制御といった難しいプロセスが必要無く，その上，高温(H 原子が熱脱離する温度)で熱処理をするだけでいい．そして，H 原子の熱脱離により表面には何も残らないため，LSI プロセスにおいても有効である．以下に本研究により得られた結果を示す．

Si 基板表面の水素は，低温での Co シリサイド相(metal-rich)の形成を抑制する．そして，高温での熱処理によって Si(001)上に直接 CoSi_2 膜のエ

ピタキシャル成長をもたらす．

CoSi₂ 膜の結晶性は初期膜厚に依存し，膜厚が厚い場合より薄い場合のほうが結晶性が改善される．

CoSi₂ 膜のエピタキシャル成長は，初期の Co 膜厚が約 1~3nm の範囲の場合に得られる．

格子定数のわずかな違いにより CoSi₂ 膜は強いテンサイルストレスを受ける．そのため，CoSi₂ 膜の一部に転位が導入されたり，クラックが形成されたりする．このような欠陥の密度に関しては詳しく調べていないが，初期の Co 膜厚が厚くなるとともに増加する傾向にあると考えられる．

謝辞

本研究は高知工科大学電子・光システム工学科成沢忠教授の指導の下行われてきたものである。成沢教授には本研究の遂行および本論文に関して多大なるご指導、適切なお助言をいただきました。また、宇宙研でのサンプル作製や学会発表の機会を与えていただき、本学だけでは経験できないようなことも経験させていただきました。この2年間で学んできたことは、これから社会に出て行く私にとって貴重な経験となり、今後の人生に必ず役に立つことができるものと確信しております。本当にありがとうございました。心よりお礼申し上げます。

宇宙科学研究所の廣瀬和之助教授には、サンプルを提供していただきました。また、サンプル作製ではMBE装置を快く使わせていただき、多くのご指導、ご助言をいただきました。心から感謝致します。

帝京科学大学の石田宏一教授には、本研究において数々の有益なお助言、本論文におけるTEM写真を提供していただきました。心から感謝致します。

(株)ミネルバの長木正錦氏には、RBSの操作・保守について私一人でも実験ができるように一から丁寧に指導いただきました。そのおかげで、装置のトラブルを乗り越え順調に研究を進めることができました。心から感謝致します。

当研究室修士1年の根引・海堀君には本研究の遂行にあたり、ご協力をいただきました。感謝致します。

副指導教員の山本哲也教授、神戸宏教授、八田章光助教授には有益なお指導、ご助言をいただきました。心から感謝致します。

本研究はこれら多くの方々のご指導とご援助により達成されたものです。ここに心から感謝の意を表します。

付録：XPS 取扱説明書

[1] サンプルの投入・取り出し

注意：サンプルを投入・取り出しをするときには X 線源，VSW EAC 2000，SUPPLY を OFF にする

ピンセット・ラジオペンチを用意

- (1) 投入室 - 分析室間のバルブ(ゲートバルブ)がしまっていることを確認
 - (2) 投入室 - ターボポンプ間のバルブが閉まっていることを確認
 - (3) N ボンベを接続(RBS の窒素 IN)しリークバルブを開ける
 - (4) リークが終わったらバルブを閉め，N ボンベを取り外す
 - (5) フランジを開けてサンプルを投入・取り出す
 - (6) ボルトを締める前に接触面をアルコールで拭く
必要に応じてガスケットを交換する
 - (7) ゲートバルブ，リークバルブがしまっていることを確認
 - (8) 投入室 - ターボポンプ間のバルブを開けて，ターボ：ON(TCP121 の一番右のスイッチ)
 - (9) ターボの回転数が最大になったことを確認し，投入室の粗引きを 30 分行う
-

[2] 投入室 分析室へのサンプル搬送

投入室 分析室

投入室の粗引きが完了

試料台を X : 10 , Y : 17 , Z : 60.5 に移動し , ゲートバルブを開ける
注意 : ゆっくり開け , 分析室の真空度が極端に悪くなる場合開けるのをやめる

サンプルを搬送アームを使って試料台にセットし , 試料台を 180 ° 回転させる

搬送アームを一番後ろに下げて , ゲートバルブを閉める

注意 : 搬送アームをゲートバルブではさまないように

投入室 - ターボポンプ間のバルブを閉めてターボ : OFF し , TSP : ON

分析室 投入室

ビューポートから分析室をみながら X 線源を試料台から十分遠くに離す

試料台と X 線源の先端とが接触しないように , 試料台を X : 10 , Y : 17 , Z : 60.5
の位置に移動させ , 180 ° 回転させる

あらかじめ投入室の粗引きを行っておく

ターボの回転数が最大になっており , 投入室が真空に引けていることを確認

ゲートバルブを開ける

注意 : ゆっくり開け , 分析室の真空度が極端に悪くなる場合開けるのをやめる

分析室の試料台から搬送アームを使ってサンプルをはずす

搬送アームを一番後ろに下げて , ゲートバルブを閉める

注意 : 搬送アームをゲートバルブではさまないように

投入室 - ターボポンプ間のバルブを閉めてターボ : OFF , TSP : ON

[3] 測定方法

(1) 試料の位置合わせ

試料の位置合わせの前に X 線源が試料にぶつからないように X 線源を戻す .
ビューポート(のぞき窓)から試料や X 線源の先端を見ながら , X 線源の先端をぶ
つけないように合わせる

- 設定 -

X : 11 , Y : 19 , Z : 3 , 角度 : 308 ° (任意)

試料と X 線源の先端までの距離 : 3cm(41)

(2) 水を流す(ETSCHEID 装置 : ON)

22 ~ 24 くらい

(3) X 線源を起動する

MAINS : ON

(COOLING ランプ : 点灯)

COOLING ON を押す

(COOLING ランプ : 点滅)

COOLING ランプが消えたらもう一度 COOLING ON を押す

(COOLING ON が点灯)

分析室の真空度が 10^{-9} mb 以下になっていることを確認して , 10^{-9} mb 以下であれば HV : ON

STAND BY : ON(待機中になる)

注意 : 測定を開始するときだけ RUN を押す(X 線が試料に照射される)

測定をしない場合は STAND BY にしておく

(4) VSW EAC 2000 の POWER : ON

(5) SUPPLY : ON

(6) 測定条件の設定・測定

PC の電源を入れ XPS Measurement を起動

画面の SET を選んで , Start : 50 , End : 1500 , Step : 1.000 , Scans : 1 ,
Dwell : 0.10 , E-Pass : 20.00 , Excitation : 1486.60 , Work F : 4.5 に設定

Configure のところでドラッグ

Source

Counter 1

EAC

KE mode

Mag=High

Exit で測定画面に戻る

Alt+Y で横軸を counts/s にする

X線を試料に照射し(X線源のRUNを押す), F6(Go)を押すと測定が始まる
測定を途中でやめる場合や何かおかしくなったときは, F9(Pause)を押してから
F10(Kill)を押すと止まる

測定が終わったら X線源の STAND BY を押す(待機中になる)

(7) データの保存・終了

F7(File name)で任意のファイル名をつける

任意の説明をつける。

F8 で Save

データの保存場所はハードディスク C の Dat125 である。

Ctrl+F10 Ctrl+C を押すと Windows の画面に戻る

[4] XPS 装置の終了

(1) PC をシャットダウン

(2) SUPPLY : OFF

- (3) VSW EAC 2000 : OFF
 - (4) X 線源の HV を押して消灯
 - (5) X 線源の STAND BY を押して消灯
 - ↓
10 分水を流す
 - (6) COOLING ON を押す(COOLING ランプ : 点灯)
 - (7) MAINS を OFF
 - (8) 水を止める(ETSCHIED 装置 : OFF)
-

[5]イオンスパッタリング

操作

- (1) XPS を終了(X 線源 , VSW EAC 2000 , SUPPLY を OFF)する
- (2) X 線源をさげて , 試料の位置を決める
- (3) Beam voltage スイッチ : OFF , Emission ボリューム : 反時計方向いっぱいであることを確認してから Power : ON
- (4) Emission ボリュームをゆっくり回して , Emission 電流を 25mA に設定
- (5) イオンポンプをとめ , Ar ガスを 2×10^{-5} mb 程度(5×10^{-5} mb 以下)導入
- (6) Beam voltage を任意に設定し , Beam voltage スイッチ : ON

終了

- (1) Beam voltage スイッチ : OFF

(2) Emission ボリューム : 反時計方向いっぱい

(3) Power : OFF

(4) イオンポンプ : ON , TSP : ON