

研究論文

極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析による HfO₂/Si 基板の分析

荻原俊弥^{1,*}, 長田貴弘², 吉川英樹³

¹ 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 材料分析ステーション, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

² 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

³ 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 表面化学分析グループ, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1

* OGIWARA.Toshiya@nims.go.jp

(2017年10月11日受理; 2017年12月25日掲載決定)

極低角度入射イオンビームスパッタオージェ深さ方向分析による実用材料の評価について検討するために、HfO₂/Si 基板の分析を行った。その結果、Ar イオンビームの入射角度 7°、加速電圧 2.0 kV および 3.0 kV で測定した O KLL の界面プロファイルは非常に急峻であり、その深さ分解能は 0.9 nm および 1.5 nm で、一般的な入射角度 51° で行った深さ方向分析に比べて良好な深さ分解能が得られた。ただし、本検討で最も低損傷なスパッタ条件と期待される極低角度イオン入射条件かつイオン加速電圧 0.5 kV でもスパッタリングによる HfO₂ の還元を抑制できなかった。HfO₂ の還元は、酸素の選択スパッタリングに因るものであるが、その選択スパッタリングの程度はイオン入射角とイオン加速電圧に依存することがわかった。極低角度イオン入射条件では、O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比はイオン加速電圧に大きく依存し、イオン加速電圧が低いほど Hf よりも O が選択スパッタされやすいことがわかった。一方、一般的な入射角度条件では、選択スパッタリングの程度はイオン加速電圧にはあまり依存しなかった。イオン入射角度の違いによる選択スパッタリングの程度の差は、そのスパッタリングモデルの違いに因ると推定した。O KLL デプスプロファイルは界面付近において選択スパッタで減少した酸素強度の部分的な回復と Hf NVV オージェスペクトル形状変化に見られる再酸化を示すことがわかった。その要因はイオンスパッタにより界面付近に存在する拡散層が分解されることによって生じる酸素に関係していると考えられる。また、本計測法ではイオンビーム照射により重元素 Hf が Si 基板へ入り込む反跳注入の影響が非常に少ない測定を実現できると考えられる。

Auger Depth Profiling Analysis of HfO₂/Si Specimen Using an Ultra Low Angle Incidence Ion Beam

T. Ogiwara,^{1,*} T. Nagata,² and H. Yoshikawa³

¹ Materials Analysis Station, Research Network and Facility Services Division, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

² International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

³ Surface Chemical Analysis Group, Research Center for Advanced Measurement and Characterization, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received: October 11, 2017; Accepted for Publication: December 25, 2017)

We have investigated the Auger depth profiling analysis of HfO₂/Si by the glancing-angle ion beam sputtering method at an incident angle of 7 degree from the sample surface with argon ion beam. The depth resolutions of the O KLL interface profiles were 0.9 nm and 1.5 nm, at the ion-beam acceleration voltage of 2.0 kV and 3.0 kV respectively, which were better than the depth resolutions at a commonly-used incident angle of 51 degree. However, the ion-beam-induced reduction of HfO₂ was not suppressed by the glancing-angle ion beam sputtering at the ion acceleration voltage of 0.5 kV,

which is expected to be the lowest damage sputtering condition in this study. The reduction of HfO_2 due to preferential sputtering of oxygen was observed by the intensity ratio of O KLL and Hf NVV depth profiles. It was found that the ratio of preferential sputtering depends on the ion incidence angle and the ion acceleration voltage. Under the glancing-angle condition, the ratio of preferential sputtering greatly depended on the ion accelerating voltage, and it was found that the lower the ion acceleration voltage is, the easier it is for O to be sputtered than Hf. On the other hand, under the commonly-used incident angle conditions, the ratio of preferential sputtering did not depend much on the ion acceleration voltage. The dependency of the ratio of preferential sputtering on the ion incidence angle can be explained by the difference in sputtering models depending on the ion incidence angle. It was found that the O KLL depth profiles showed partial recovery of the oxygen intensity near the interface of HfO_2/Si , which can be related to oxygen generated by the ion-beam-induced decomposition of the diffusion layer at the interface. In addition, the glancing-angle ion beam enables the reduction of the effect of recoil implantation of Hf atoms into the Si substrate..

1. はじめに

極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析は、高傾斜試料ホルダーを用いて電子およびイオンの両者を試料表面から数度の非常に浅い角度で入射するスパッタ深さ分析法である[1]。この計測法では、電子の極低角度入射はオージェ信号強度の増大ならびにバックグラウンド低減の効果が有り、イオンのそれについてはアトミックミキシング層を抑制して深さ分解能の向上に大きく寄与する。これまでに筆者らは、この計測法を用いて深さ方向分析用の標準試料である GaAs/AlAs 多層膜[2]、 SiO_2/Si 多層膜[3]および Si/Ge マルチプルデルタドープ積層膜[4]の測定を行い、いずれの試料も従来法に比べて高感度、高深さ分解能で計測できることを明らかにした[4]。

本検討では極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析法を実用材料の評価に適用した場合の有用性について調べるために、 HfO_2/Si 基板の深さ方向分析を行った。従来、 HfO_2 は高誘電体材料として研究されてきた[5]。近年においては HfO_2 中の酸素欠損

およびイオン拡散を利用した抵抗変化型不揮発性メモリーへの応用[6]、 HfO_2 に歪みを導入することで結晶系を制御した強誘電性の発現[7]等、多機能材料として注目されている。これらの新機能性には界面と膜領域の組成が密接に関係しているため、それらを評価することは非常に重要である。そこで、本計測法ならびにフラットホルダーを用いた通常法により、イオン加速電圧およびイオン入射角をパラメーターとして HfO_2/Si 基板の深さ方向組成分布を調べた結果を報告する。

なお、入射角度は ISO18115-1[8]において試料法線からの角度と定義されているが、タイトルで用いている極低角度入射の言葉と入射角度の値とで整合性をとるため、ここでは入射角度を試料表面からの角度で表すこととする。

2. 実験

2.1 極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析法の角度調整の原理

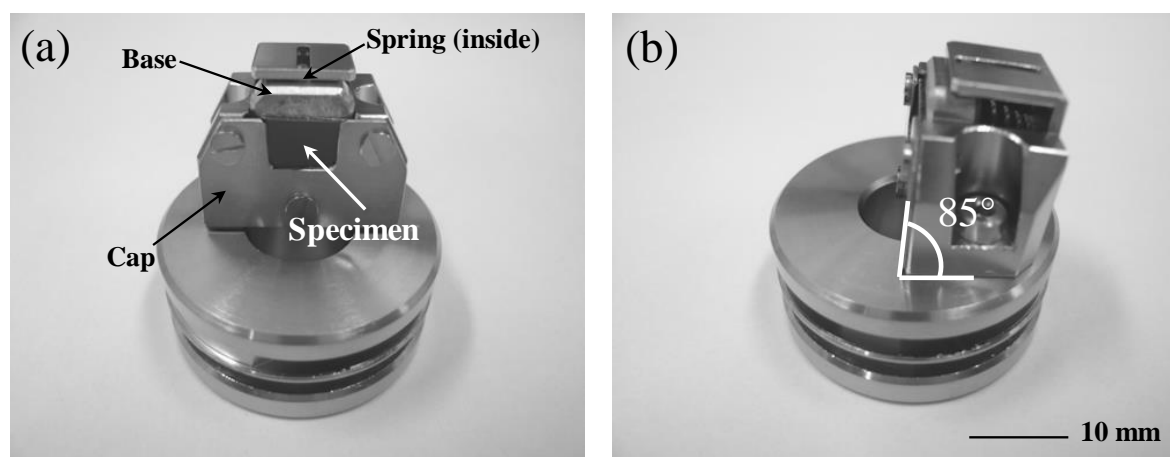


Fig. 1. Overview of the 85° high-angle inclined specimen holder.

(a) Front view and (b) Side view.

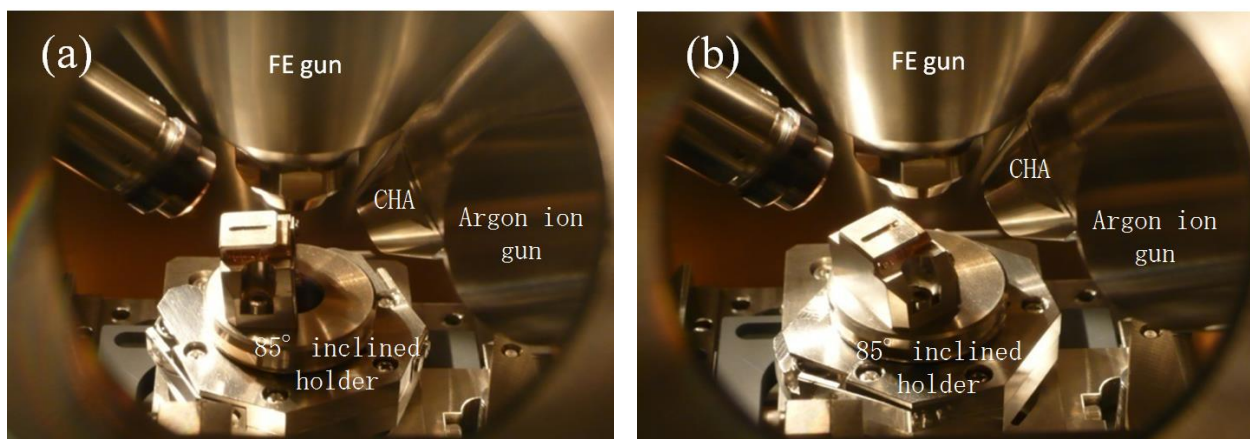


Fig. 2. Photographs of the 85° inclined specimen holder set on the stage at different azimuthal angles.
 (a) The holder faces to the CHA side and (b) The holder is rotated by 35° from the CHA side.

Fig. 1は85°高傾斜試料ホルダーの外観である。そして、Fig. 1(a)は試料をホルダーにセットして正面側から撮影したものであり、Fig. 1(b)はFig. 1(a)を時計方向に90°回転させたものである。この試料ホルダーをオージェ電子分光装置の試料ステージにセットした状態がFig. 2である。Fig. 2(a)は試料の測定面が Concentric Hemispherical Analyzer (CHA)電子分光器側を向いた状態であり、Fig. 2(b)はFig. 2(a)を反時計方向に35°回転させた位置である。Fig. 2が示すように、85°高傾斜試料ホルダーを用いることにより、電子線は常に試料表面から5°で入射することになる。また、85°高傾斜試料ホルダーを用いた場合、測定面がCHA側を向いた状態でのイオン入射

角は試料表面から35°である。そして、試料ステージ上で85°高傾斜試料ホルダーを反時計方向に回転させるにつれてイオン入射角は浅くなり、Fig. 2(b)の位置ではイオン入射角は試料表面から7°である。すなわち、85°高傾斜試料ホルダーにセットした試料の測定面がCHAの方向を向いている状態から反時計方向に35°回転させた位置では、試料表面から電子5°、イオン7°の条件で入射する極低角度入射ビームオージェ深さ方向分析が可能である。

2.2 試料

検討に用いた試料はパルスレーザーデポジション法[9]によりSi(100)基板の上に HfO_2 55 nmを形成させ

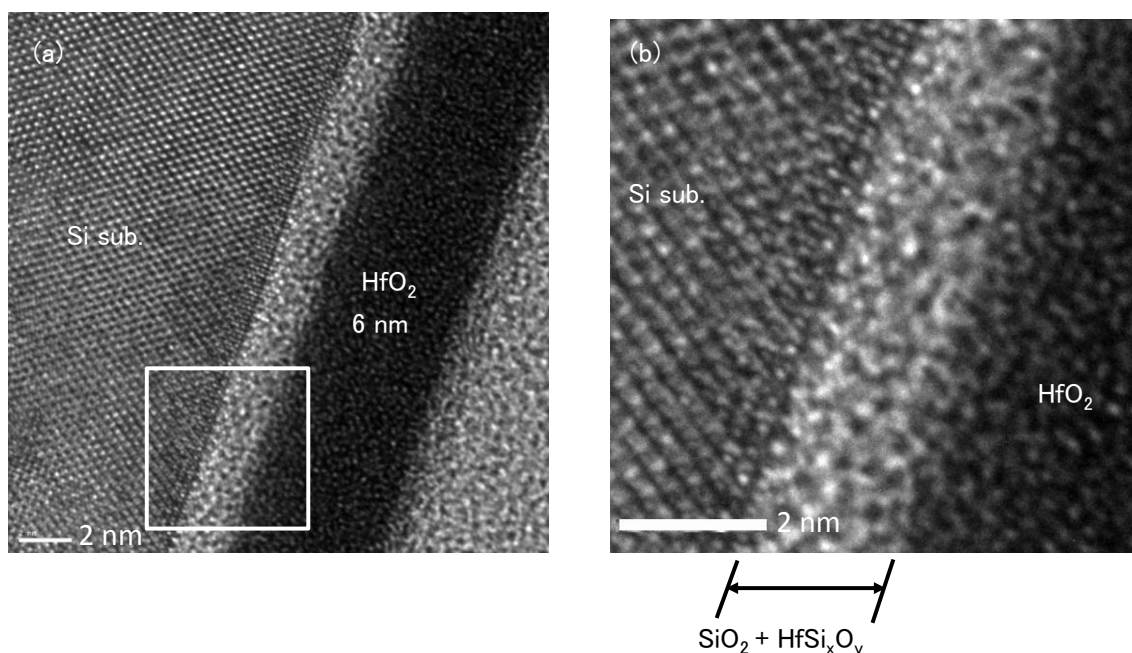


Fig. 3. TEM images of the interface between HfO_2 :6nm thin film and Si substrate.
 (a) A region observed about 22 nm square and (b) Enlarged \square region of (a).

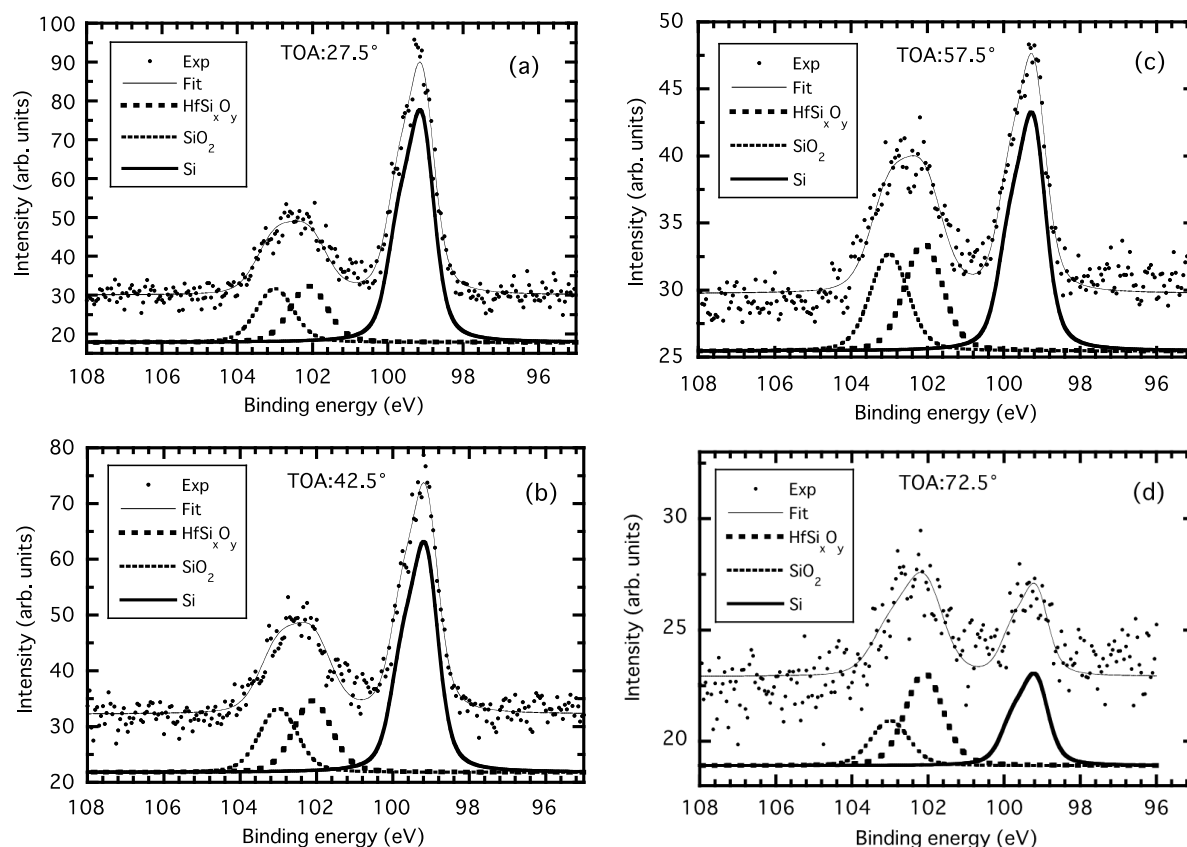


Fig. 4. AR-XPS spectra of Si 2p of surface of the HfO_2 : 3 nm thin film/Si substrate. Take-off angle is (a) 27.5°, (b) 42.5°, (c) 57.5°, and (d) 72.5°.

たものである。その形成過程は次の通りである。自然酸化膜付きの $\text{Si}(100)$ 基板を有機洗浄、純水洗浄、UV-オゾン洗浄の後、真空チャンバーに導入した。成膜は KrF エキシマレーザー（波長：248 nm）および HfO_2 焼結ターゲットを用いたレーザーアブレーション法により実施した。基板温度は室温、酸素分圧を 1×10^{-3} Torr, レーザーの繰り返し周波数を 5 Hz に設定し、 HfO_2 層を Si 基板上に堆積した。また、同一の基板上にシャドーマスクを動かすことにより HfO_2 薄膜 3 nm および 6 nm を形成させたものを作製し、透過電子顕微鏡 (TEM) および X 線光電子分光法 (XPS) により界面状態を調べた。TEM 観察に用いた装置は日本電子製 JEM-2100F である。TEM 観察は電子線加速電圧 200 kV で行なった。また、角度分解 XPS により試料表面の法線からの光電子の取り出し角度を変えて Si 2p スペクトルを測定した。XPS 測定に用いた装置は、Thermo 製 Theta-probe XPS system である。X 線源には Al-K_α (1486.6 eV) 単色 X 線を使用した。なお、帯電防止のため XPS 測定は中和銃による電子照射下で行なった。

Fig. 3(a),(b)は HfO_2 薄膜 6 nm/Si 基板の界面を観察した TEM 像である。Fig. 3(a),(b)の観察結果より

HfO_2 薄膜と Si 基板の界面には厚さ約 2 nm の HfO_2 層とは異なるコントラストのアモルファス層の存在が認められる。Fig. 4(a)~(d)は角度分解 XPS により HfO_2 薄膜 3 nm/Si 基板の表面を測定した Si 2p スペクトルである。試料表面の法線からの光電子の取り出し角度は(a)27.5°, (b)42.5°, (c)57.5°, (d)72.5°である。Fig. 4(a)~(d)の Si 2p スペクトルを解析した結果、結合エネルギー 103 eV 付近の Si 酸化膜由来の Si 2p は Si 基板上のシリコン自然酸化膜 SiO_2 とハフニウムシリケート HfSi_xO_y [10]に由来するものと推定される。そして、取り出し角度が大きくなるにつれて、 HfSi_xO_y からの Si 2p のピーク強度が増しており、表面に近い側の層が HfSi_xO_y と考えられる。以上のことから、本検討に用いた試料の構造は、 HfO_2 :55 nm/($\text{HfSi}_x\text{O}_y+\text{SiO}_2$):2 nm/Si 基板と考えられる。

2.3 測定条件

測定に用いた装置は CHA 電子分光器を搭載した日本電子製オージェマイクロプローブ JAMP-9500F である。オージェ深さ方向分析は、極低角度入射ビーム法と通常法の両法により測定を行った。極低角度入射ビーム法は、試料を 85°高傾斜ホルダーにセ

ットし、試料ステージの回転機構によりイオン入射角度が試料表面から7°になる位置まで回転させてその位置で測定を行う方法である。また、通常法はフラットホルダーにセットした試料を分光器側に45°傾斜させた位置で測定を行うものである。それぞれの測定条件は次の通りである。

2.3.1 極低角度入射ビーム法

イオンスパッタリング条件はイオン種 Ar, イオン加速電圧は 0.5, 2.0 および 3.0 kV, イオン入射角度は試料表面から7°である。オージェピークの測定条件は、一次電子線加速電圧は 10 kV, 入射角度は試料表面から5°, ビーム電流は約 10 nA である。電子線のビーム径については、酸化物へ電子線を照射した際のダメージを軽減するために約 20 μm ϕ とした。測定したオージェピークは Hf NVV(167 eV), O KLL(505 eV), Hf MNN(1624 eV), Si KLL(1619 eV) であり、いずれも Constant Analyzing Energy (CAE) モード, Pass energy 100 eV で N(E) スペクトル (積分スペクトル) を測定した。

デプスプロファイルは、積分スペクトルを7点数値微分し、微分ピークの最大強度と最小強度の差から強度を算出しその強度をスパッタリング時間に対してプロットすることにより求めた。なお、Hf MNN(1624 eV)と Si KLL(1619 eV)はピークが近接しているため、非線形最小二乗法によりピーク分離を行い[11], それぞれの微分スペクトルからデプスプロファイルを求めた。また、各イオン加速電圧で得られた酸素の界面プロファイルから中点におけるスパッタリング時間を読み取り、その時間で HfO_2 の膜厚 55 nm を除することにより各スパッタリング条件のスパッタリングレート (nm/min) を求めた。この値を用いて、デプスプロファイルの X 軸のスパッタリング時間 (min) を厚さ (nm) へ換算した。

深さ分解能は、界面においてオージェピーク強度が 100% から 0% に入れ替わったときの 84% 強度から 16% 強度までの幅を O KLL のデプスプロファイルから読み取った。

2.3.2 通常法

イオンスパッタリング条件は、イオン種は Ar, イオン加速電圧は 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 kV, イオン入射角度は試料表面から 51° である。また、一次電子線の入射角度は試料表面から 45° である。これら以外のオージェピーク測定条件ならびにデプスプロファイル取得方法は、2.3.1 の極低角度入射ビーム法と

同じである。

3. 結果および考察

3.1 極低角度入射ビーム法でのデプスプロファイル

極低角度入射ビーム法によりイオン加速電圧 0.5 kV, 2.0 kV および 3.0 kV で測定したオージェデプスプロファイルを Fig. 5~Fig. 8 に示す。Fig. 5 のイオン加速電圧 0.5 kV については、スパッタリングレートが著しく遅く Si 基板まで測定することが困難であった。従って、この条件についてだけはスパッタリング時間 300 min の深さで測定を終了し、横軸は min の単位のままとまっている。また、イオン加速電圧 2.0 kV については 2 回測定を行なった。その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。

Fig. 6~Fig. 8 が示すように O KLL デプスプロファイルの強度は、いずれも測定開始から 5 nm 程度の深さに到達するまでに約 2~3 割減少している。Fig. 5 に示すイオン加速電圧 0.5 kV の O KLL デプスプロファイルの強度は、測定開始からスパッタ時間 250 min の深さに到達するまでに半減している。

また、Fig. 6~Fig. 8 の O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルを用いて、ほぼ一定の強度が得られている深さ 10~40 nm の平均強度から O KLL と Hf NVV の強度比を求め、それらを比較した。その結果、Fig. 6 および Fig. 7 に示すイオン加速電圧 2.0 kV の O KLL と Hf NVV の強度比は Fig. 6 が 1.15, Fig. 7 が 1.05 であり、Fig. 8 のイオン加速電圧 3.0 kV のそれは 1.37 であった。Fig. 3 のイオン加速電圧 0.5 kV については、スパッタ時間 150 min の深さで O KLL と Hf NVV の強度が逆転している。すなわち、極低角度入射条件のイオン入射角 7° でスパッタした場合、 HfO_2 膜における Hf と O のスパッタ収率はイオン加速電圧に依存しており、イオン加速電圧が低いほど Hf よりも O がスパッタされやすいことを示している。

HfO_2 と Si 基板の界面付近の O KLL デプスプロファイルは、Fig. 6~Fig. 8 が示すようにそれまでの強度より 2 割程度急激に上昇している。その後は深さ約 55 nm まで Hf NVV のプロファイルと同様の強度減少を示し、それ以降の深さでも急激に強度が低下する急峻な界面プロファイルが得られた。これに対して、Hf NVV のプロファイルは深さ約 55 nm 以降において Si 基板側に大きく入り込んだプロファイルであった。

Fig. 6~Fig. 8 の O KLL デプスプロファイルから読み取った深さ分解能を Table 1 に示す。極低角度入

射ビーム法で得られた深さ分解能の値は 0.9~1.5 nm であり, Table 1 に示す通常法で測定した同じイオン加速電圧に比べてその値は約 1/3 であった.

3.2 通常法でのデプスプロファイル

通常法によりイオン加速電圧 0.5 kV~3.0 kV で測定したオージェデプスプロファイルを Fig. 9~Fig. 12 に示す. Fig. 9~Fig. 12 が示すように, O KLL デプスプロファイルの強度はいずれも測定開始から 5 nm 程度の深さに到達するまでに約 2~3 割減少している.

Fig. 9~Fig. 12 の O KLL と Hf NVV のデプスプロ

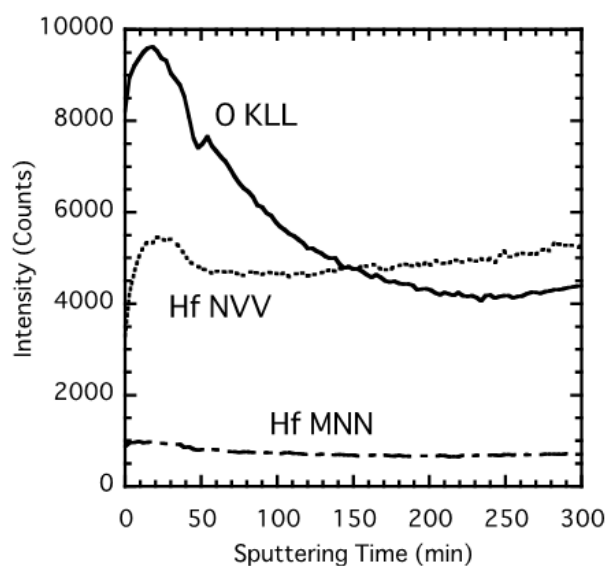


Fig. 5. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 0.5 keV.

ファイルを用いて, ほぼ一定の強度が得られている深さ 10~40 nm の平均強度から強度比を求めそれらと比較した. その結果, イオン加速電圧 0.5 kV~3.0 kV の順に O KLL と Hf NVV の強度比は, 1.3, 1.4, 1.4, 1.5 であり, 大きな違いは見られなかった. これは, 通常法のイオン入射角 51° でスパッタした場合, HfO_2 膜における Hf と O のスパッタ収率はイオン加速電圧にあまり依存しないことを示している.

Fig. 10~Fig. 12 が示すように, HfO_2 と Si 基板の界面付近の O KLL デプスプロファイルはわずかに強度が上昇する特徴的な形状を示している. なお, イオン加速電圧 0.5 kV の O KLL デプスプロファイ

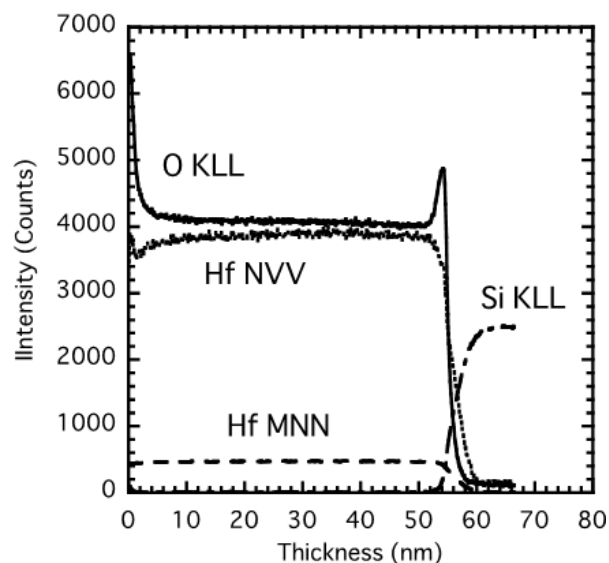


Fig. 7. 2nd AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 2.0 keV.

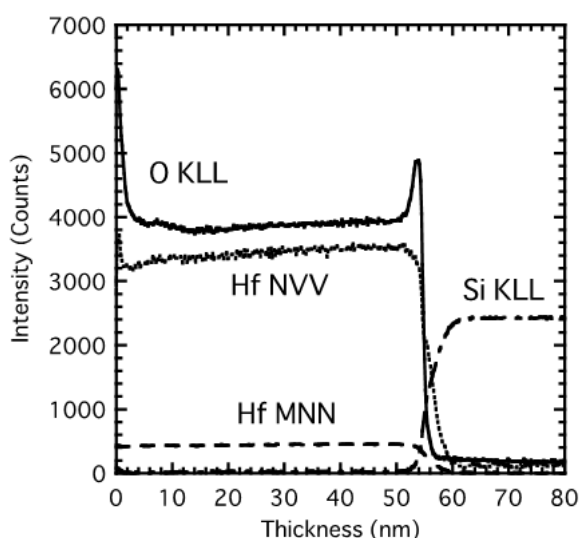


Fig. 6. 1st AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 2.0 keV.

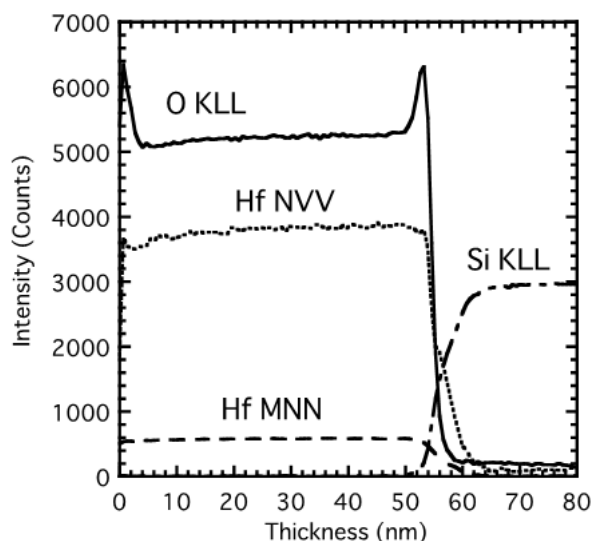


Fig. 8. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 3.0 keV.

ルについては, Fig. 9 が示すように界面において強度の上昇は見られない. この違いについては以下 3.5 で議論する. また, HfO_2 と Si 基板の界面付近の Hf NVV プロファイルは深さ約 55 nm 以降において Si 基板側に大きく入り込んだプロファイルである. そして, この入り込みについては Fig. 9~Fig. 12 が示すようにイオン加速電圧が高いほど深い傾向にある.

Fig. 9~Fig. 12 の O KLL デプスプロファイルから読み取った深さ分解能の値を Table 1 に示す. Table 1 が示すように, 深さ分解能はイオン加速電圧が低

いほど優れており, 今回の測定で最も低いイオン加速電圧 0.5 kV の深さ分解能の値は 2.2 nm であった.

3.3 アルゴンイオン照射による HfO_2 の還元について

一般に HfO_2 はアルゴンイオン照射により酸素が選択的にスパッタされて HfO_x に還元されることが知られている[12]. この HfO_2 の還元を極低角度入射ビーム法において低イオン加速電圧 0.5 kV で測定した場合に抑制できるか否かについて Hf NVV スペクトルを用いて調べた.

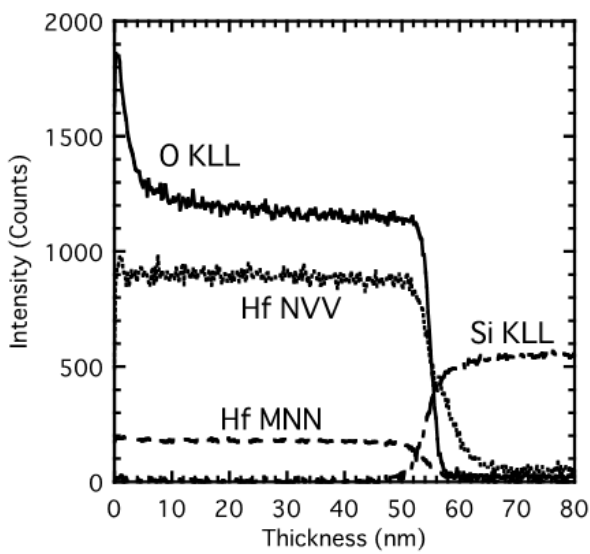


Fig. 9. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the conventional method with the argon ion energy of 0.5 keV.

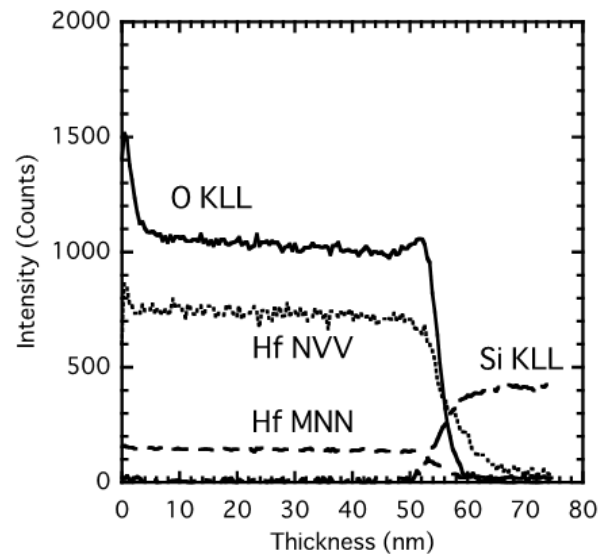


Fig. 11. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the conventional method with the argon ion energy of 2.0 keV.

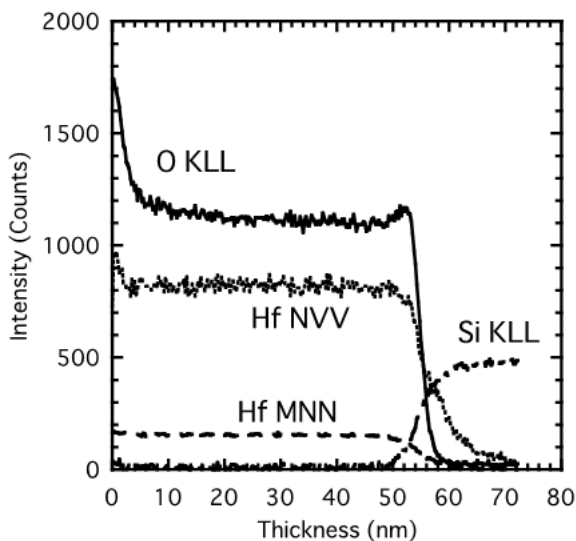


Fig. 10. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the conventional method with the argon ion energy of 1.0 keV.

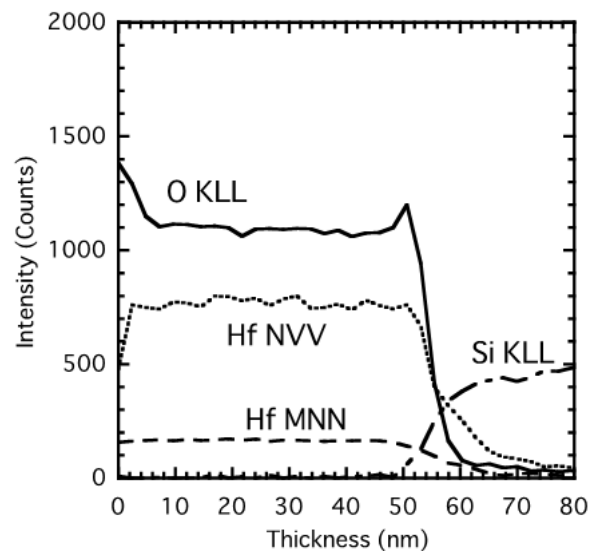


Fig. 12. AES depth profile of the $\text{HfO}_2:55 \text{ nm}/\text{Si}$ substrate using the conventional method with the argon ion energy of 3.0 keV.

Table 1. Depth resolution of the O KLL interface profiles

Method	Ion energy (kV)	Depth resolution (nm)
Conventional method	0.5	2.2
	1.0	2.7
	2.0	3.5
	3.0	4.6
Ultra low angle incident beam method	2.0 (Fig.6)	0.9
	2.0 (Fig.7)	1.5
	3.0	1.5

Fig. 13 は極低角度入射ビーム法によりイオン加速電圧 0.5 kV で Hf NVV デプスプロファイル測定した時の最表面 (0 min) から 147 min スパッタ後までの Hf NVV スペクトルを重ねてプロットしたものである。Fig. 13 が示すように、最表面 (0 min) のスペクトルは約 168 eV と 158 eV にピークを持つ。そして、12 min スパッタ後のスペクトルは 0 min のスペクトルと同じエネルギー位置に検出されており、そのピーク強度は高くなっている。27 min スパッタ後については、169 eV と 159 eV、42 min スパッタ後は 170 eV にそれぞれピークシフトしている。それ以降の深さでは、Hf NVV スペクトルのピークは 178 eV と 170 eV に検出されている。以上のことから、本検討において最もマイルドなスパッタ条件と考えられる極低角度入射ビーム法のイオン加速電圧 0.5 kV でも、アルゴンイオン照射による HfO₂ の還元を抑制できないことがわかった。

3.4 O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比について

3.1 および 3.2 で述べたように、O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比は通常法ではイオン加速電圧に依存せずほぼ一定であり、極低角度入射ビーム法における強度比はイオン加速電圧に依存して、イオン加速電圧が低いほど Hf よりも O がスパッタされやすいことがわかった。これについて、スパッタ収率とイオン入射角、イオン加速電圧、イオン種およびスパッタされるターゲット原子 (Hf,O) の関係から考察する。

Fig. 14 は、軽イオンを固体表面に照射した際のイオン入射角とスパッタ収率の関係を模式的に表した図である。山村らによれば重いターゲット原子に軽イオンを照射した際のスパッタリング現象は、次のようなはじきだしモデルで説明される[13-15]。通常、スパッタリング現象は、入射イオンが試料内のターゲット原子と多数回の衝突を繰り返し、入射イオン

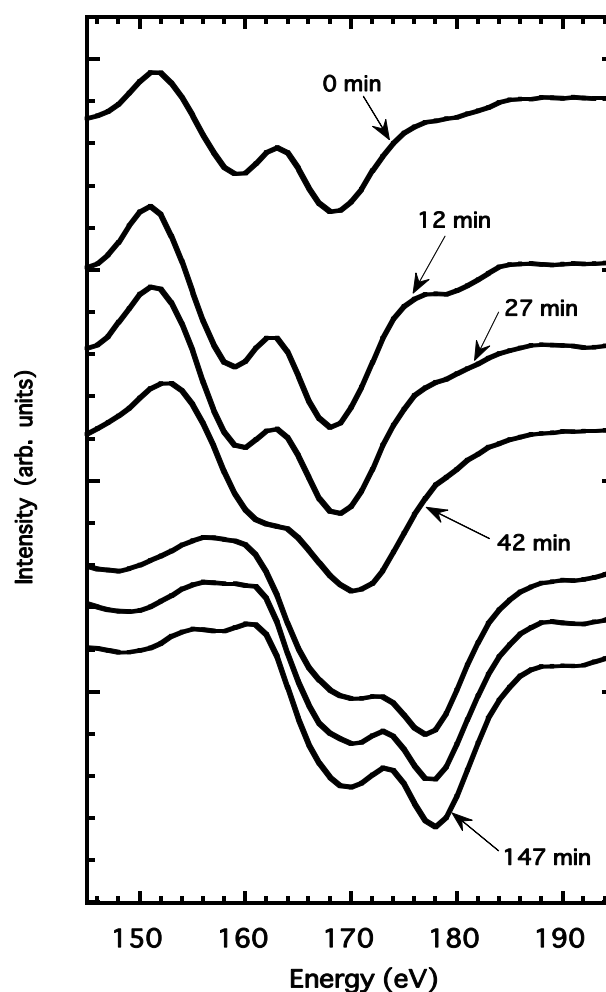


Fig. 13. Raw data of the Hf NVV depth profile of the HfO₂:55 nm/Si substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 0.5 keV.

だけでなくターゲット原子も位置を変える衝突カスケードを形成し、この衝突カスケードが表面に達したときにスパッタリングが起こる衝突カスケードのモデルで説明される。しかし、重いターゲット原子に軽イオンが入射する場合には、試料内を移動するのは主に入射した軽イオン自身で、衝突カスケードが十分に形成されない。そして、試料内部から表面に向けて移動する軽イオンが表面のターゲット重原子と衝突した際にスパッタリングが起こるため、このスパッタリング現象をはじきだしモデルと呼んでいる。表面原子のはじきだし過程には、直接はじきだし過程と間接はじきだし過程がある。表面に対して垂直方向から測ったイオン入射角が大きい場合は直接はじきだし過程が主要であり、入射角が小さくなると間接はじきだし過程が主要な過程となる。直接はじきだし過程は、入射した軽イオンと標的原子の弾性衝突により、標的原子に運動エネルギーが与えられ直接スパッタされる一次反跳原子のスパッタ

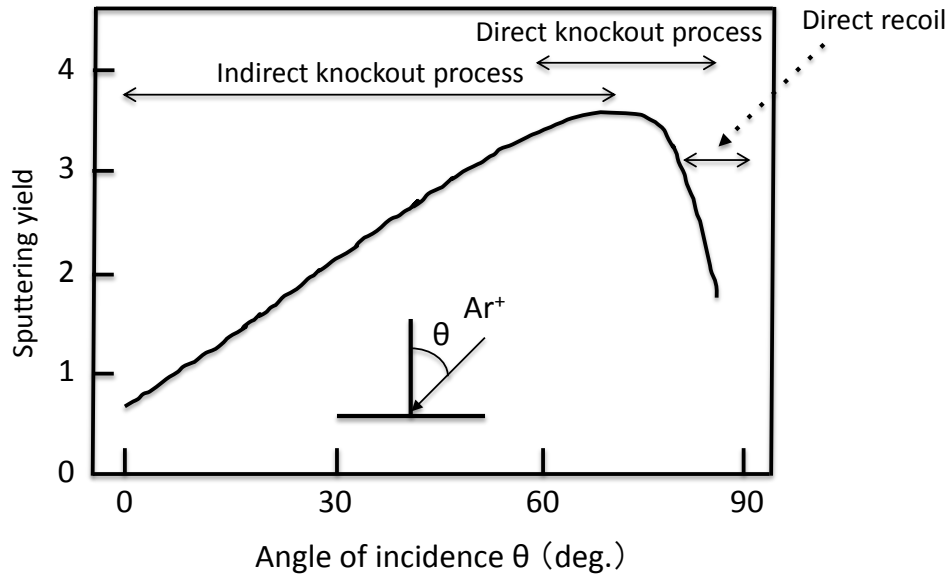


Fig. 14. Schematic diagram of angular dependence of sputtering yield with an incident light ion.

リング現象である。間接はじきだし過程は、入射した軽イオンが試料内部で標的原子と衝突することにより後方散乱されて、この後方散乱された軽イオンが固体表面を通過する際に原子をはじき出す現象である。Fig. 14が示すように、スパッタ収率とイオン入射角の関係についてはイオン入射角 θ が増加するにつれてスパッタ収率は増大し、イオン入射角 $60 \sim 80^\circ$ 付近で最大値に到達する。そして、さらにイオン入射角が大きくなると入射イオンは、ほとんどエネルギーを表面に付与することなく反射されてスパッタリングが起こらず（直接反跳）、スパッタ収率は急激に減少する[16]。ここで、イオン加速電圧が低いほど最大スパッタ収率を示すイオン入射角は小さい[17-18]。また、ターゲット原子のスパッタ収率については、スパッタに用いるイオンの質量に対してターゲット原子の質量が大きいほどスパッタ収率は低い[19]。

本検討における極低角度入射ビーム法のイオン入射角は試料表面から 7° である。これは、山村らの結果よりスパッタ収率が最大もしくは急激に減少する付近の入射角に相当する。そして、イオン加速電圧が低いほど最大スパッタ収率を示すイオン入射角は小さいので、極低角度入射でイオン加速電圧が低い条件は、ターゲット原子のスパッタ収率を大きく減少させる可能性がある。また、スパッタに用いたアルゴンの原子量 (39.9) とターゲット原子である Hf の原子量 (178.5) および O の原子量 (16.0) の比は、それぞれ 4.5, 0.4 である。これより、アルゴンイオンを HfO_2 に照射した場合、Hf に対して O 原子がス

パッタされやすいと考えられる。これらのことから、極低角度入射ビーム法では O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比はイオン加速電圧に依存したと考えられる。また、Fig. 6 および Fig. 7 はどちらもイオン加速電圧 2.0 kV の同じ条件で測定したものである。ところが、O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比には違いがみられる。これについても、極低角度入射の条件下ではスパッタ収率がイオン入射角に非常に敏感になるため試料ホルダーの位置調整のわずかなズレが、イオン入射角度の再現性に影響を与えた結果を示すものと考えられる。言い換えると、極低角度入射ビーム法で重元素を含む材料の深さ方向組成分布を評価する際は、イオン入射角に影響を与える要因となる試料位置の再現性等、十分に把握した上で測定結果を解析することが重要である。

一方、通常法のイオン入射角は試料表面から 51° であり、間接はじきだし過程が起こる角度領域であるため、イオン入射角とスパッタ収率がイオン加速電圧にあまり依存せず、イオン入射角とスパッタ収率はほぼ緩やかな直線の関係にある。従って、通常法では O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比がイオン加速電圧にあまり依存しない実験結果を説明することができる。

3.5 界面における O KLL デプスプロファイルの強度上昇について

Fig. 8 に示す極低角度入射ビーム法によりイオン加速電圧 3.0 kV の条件で Hf NVV デプスプロファイ

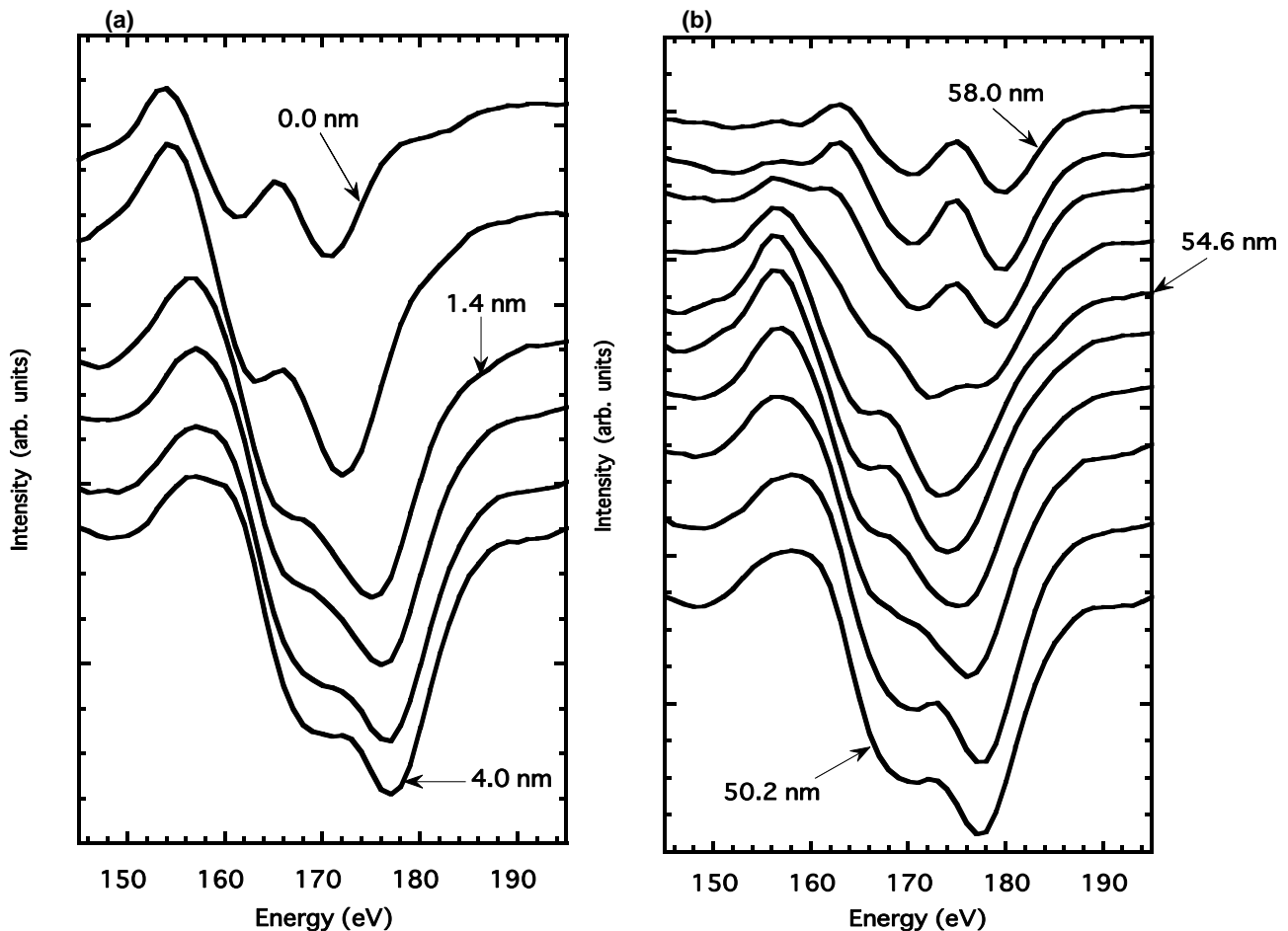


Fig. 15. (a) Raw data near the surface of the Hf NVV depth profile of the HfO₂:55 nm/Si substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 3.0 keV. (b) Raw data near the interface of the Hf NVV depth profile of the HfO₂:55 nm/Si substrate using the ultra low angle incident beam method with the argon ion energy of 3.0 keV.

ルを測定した時の最表面から 4.0 nm の表面近傍の Hf NVV スペクトルを Fig. 15(a)に重ねて示す. Fig. 15(a)が示すように, 最表面 (0.0 nm) のスペクトルは約 170 eV と 161 eV にピークを持つ. そして, 深さに依存してピーク位置は高運動エネルギー側にシフトすると共に 2本のピークは1つにまとまる傾向がある. そして, 深さ4.0 nmのスペクトルのピークは約 177 eV に検出されている.

Fig. 8 の Hf NVV デプスプロファイルを測定した時の深さ 50.2 nm から 58.0 nm までの界面における Hf NVV スペクトルを Fig. 15(b)に重ねて示す. これらのスペクトルは界面において O KLL デプスプロファイルの強度が急激に上昇した位置に対応している. Fig. 15(b)が示すように, 深さ 50.2 nm の Hf NVV スペクトルは 177 eV にピークを持ち, さらに 170 eV 付近にショルダーピークが見られる. これは, Fig. 15(a)に示す深さ4.0 nmのスペクトルと同様である. そして, Fig. 15(b)が示すように, 50.2 nm から 54.6 nm の深さまではピーク位置は低運動エネ

ルギー側にシフトしており, 深さ 54.6 nm の Hf NVV スペクトルは 173 eV にピークを持つ. 深さ 54.6 nm より深い位置のスペクトルは再び高運動エネルギー側にピークシフトし, 深さ 58.0 nm のスペクトルのピークは約 180 eV と 170 eV に検出されている.

Fig. 16 は通常法によりイオン加速電圧 0.5 kV で Hf NVV デプスプロファイルを測定した時の深さ 50.0 nm から 58.6 nm までの界面における Hf NVV スペクトルである. Fig. 16 が示すように, 50.0 nm の Hf NVV スペクトルは 178 eV と 168 eV 付近にピークを持つ. そして, 深さに依存してピーク位置は高運動エネルギー側にシフトし, 深さ 58.6 nm のスペクトルのピークは約 180 eV と 170 eV に検出されている. このように, イオン加速電圧 0.5 kV については Fig. 15(b)のイオン加速電圧 3.0 kV とは異なり, ピーク位置が低運動エネルギー側にシフトすることなく, 高運動エネルギー側のみシフトしている.

これらの結果より, アルゴンイオンスパッタされ

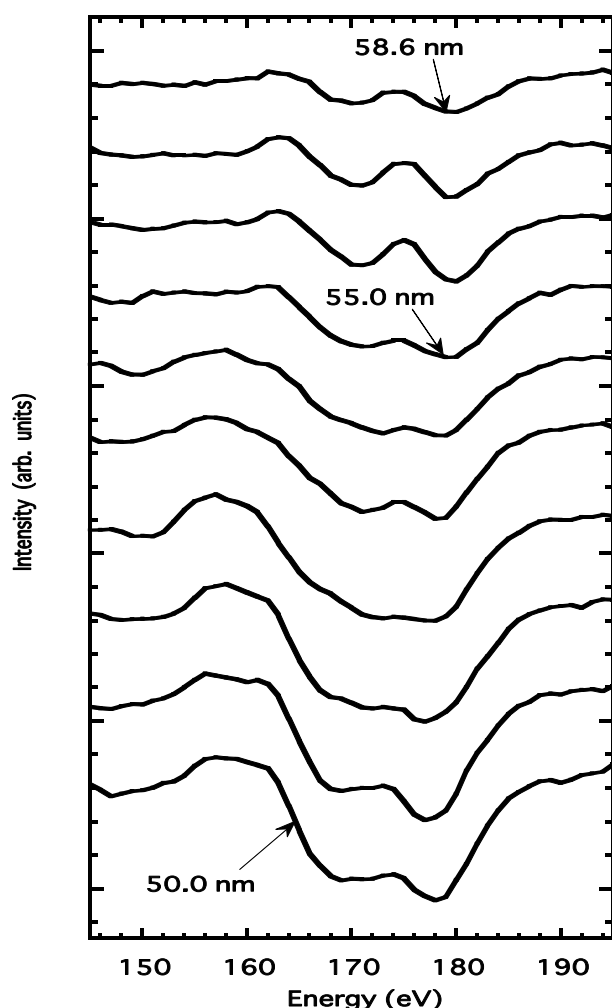


Fig. 16. Raw data near the interface of the Hf NVV depth profile of the HfO₂:55 nm/Si substrate using the conventional method with the argon ion energy of 0.5 keV.

た HfO₂ 表面近傍では還元が起こり、Hf NVV のピークは約 170 eV から 177 eV にシフトする。そして、還元された状態は界面付近まで続く。しかし、Fig. 15(b)の深さ 54.6 nm での Hf NVV スペクトルの 177 eV から 173 eV へのピークシフトが示すように、界面付近において一度還元された HfO_x が酸素を取り込み再び酸化する。これに対応して O KLL デプスプロファイルの強度が急激に上昇したと考えられる。この界面における酸化は、2.2 の試料で述べたように、HfO₂ と Si 基板の界面に存在する厚さ約 2 nm のアモルファス層を構成する SiO₂ および HfSi_xO_y から酸素が供給されたためと推察される。このアモルファス層は、SiO₂ と HfSi_xO_y が段階的に組成変化している拡散層として存在すると考えられる[20]。この拡散層がイオンビームの照射によって分解され、その結果 HfO_x への酸素の拡散が起こると考えられる。この拡散層は、イオン加速電圧 0.5 keV のスパッタでは十分な分解が起こらないため HfO_x への酸素供給

Table 2. Penetration depth of Hf into Si substrate obtained from Hf NVV profiles

Method	Ion energy (kV)	Penetration depth (nm)
Conventional method	0.5	10
	1.0	14
	2.0	20
	3.0	25
Ultra low angle incident beam method	2.0	4
	2.0	5
	3.0	5

が起こらず、Fig. 9 が示すように界面において O KLL デプスプロファイルの強度上昇は見られないと考えられる。そして、Fig. 16 の Hf NVV スペクトルからも低運動エネルギー側へのピークシフトは認められず、イオン加速電圧 0.5 keV では HfO_x へ酸素供給が起こらないと考えられる。

3.6 界面における Hf NVV プロファイルの Si 基板側への入り込みについて

3.1 および 3.2 で述べたように、いずれの計測法も界面における Hf NVV プロファイルの Si 基板側への入り込みが顕著であった。そこで、Fig. 6~Fig. 8 および Fig. 9~Fig. 12 の Hf NVV デプスプロファイルについて界面から Si 基板側への入り込み深さ (nm) を各プロファイルより読み取った。それらの値を Table 2 に示す。Table 2 が示すように、通常法では入り込み深さがイオン加速電圧に依存して深くなるのがわかり、イオン加速電圧 3.0 keV では界面から 25 nm 付近まで Hf NVV プロファイルが入り込んでいる。一方、極低角度入射ビーム法の入り込み深さはイオン加速電圧 3.0 keV では 5 nm であり、通常法で最も低いイオン加速電圧 0.5 keV の半分である。

一般に薄膜試料にイオンビームを照射した場合に薄膜試料を構成する原子が基板に注入される反跳注入 (recoil implantation) と呼ばれる現象が起きることが知られており、基板の元素に比して重い元素はより効果的に反跳注入される[21]。検討に用いた試料は基板元素の Si (原子量: 28.1) 上に重い元素 Hf (原子量: 178.5) を含む薄膜で構成されている。従って、通常法のデプスプロファイルで Hf が Si 基板のかなり深いところまで検出されるのはシリサイドの形成[22]のみならず、重元素の Hf の Si 基板への反跳注入の効果が大きいと考えられる。一方、極低角度入射ビーム法ではイオン加速電圧 3.0 keV での Hf の入り込み深さが 5 nm で反跳注入の影響が非常

に少ない計測が実現できていると考えられる。そして、Fig. 3 の TEM 写真に示す界面層 (HfSi_xO_y+SiO₂) の厚さ 2 nm と O KLL プロファイルから読み取った深さ分解能が 1.5 nm であることから、形成される Hf シリサイド[22]の厚みは (反跳注入の効果を無視して) 4 nm 程度になると予想されるため、Table 2 に示す極低角度入射ビーム法の Hf の入り込み深さ 5 nm は、Hf シリサイドの厚みをかなり正確に反映していると考えられる。

4. まとめ

極低角度入射ビーム法および通常法によるオージェ深さ方向分析により、HfO₂/Si 基板の深さ方向組成分布を調べた。その結果、以下のことを明らかにした。

- (1) HfO₂ と Si 基板の界面における深さ分解能はイオン加速電圧に依存しており、低いほど優れていた。そして、極低角度入射ビーム法の深さ分解能は 0.9~1.5 nm であり、通常法に比べて約 1/3 であった。
- (2) 極低角度入射ビーム法イオン加速電圧 0.5 kV は、今回の測定では最もスパッタリングによる試料表面への損傷が小さい条件と考えられるが、この条件ではスパッタリングによる HfO₂ の還元を抑制できないことがわかった。
- (3) 極低角度入射ビーム法のイオン入射角 7°では、O KLL と Hf NVV のデプスプロファイルの強度比はイオン加速電圧に大きく依存して、イオン加速電圧が低いほど Hf よりも O がスパッタされやすいことがわかった。
- (4) 極低角度入射ビーム法の O KLL デプスプロファイルは、表面近傍および界面付近において特徴的な形状を示すことがわかり、その要因はイオンスパッタにより表面近傍では還元、界面付近では還元層の再酸化が起こることに関係していると考えられる。
- (5) 極低角度入射ビーム法は、反跳注入の影響が非常に少ない計測ができると考えられる。

5. 参考文献

- [1] 荻原俊弥, 永富隆清, 金慶中, 田沼繁夫, *表面科学* **32**, 664 (2011).
- [2] 産業技術総合研究所認証標準物質 NIMC CRM 5201-a, GaAs/AlAs 超格子標準物質
- [3] 産業技術総合研究所認証標準物質 NIMC CRM 5202-a, SiO₂/Si 多層膜
- [4] 荻原俊弥, 永富隆清, 金慶中, 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.* **18**, 174 (2012).
- [5] 杉本茂樹, 神垣哲也, 上條浩幸, *東芝レビュー* **59**, [8], 2 (2004).
- [6] M. Haemori, T. Nagata, and T. Chikyow, *Applied Physics Express* **2**, 061401 (2009).
- [7] J. Müller, T. S. Börscke, D. Bräuhaus, U. Schröder, U. Böttger, J. Sundqvist, P. Kücher, T. Mikolajick, and L. Frey, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 112901 (2011).
- [8] ISO18115-1 - *Surface Chemical Analysis - Vocabulary - Part 1 : General terms and terms used in spectroscopy*, International Organization for Standardization, Geneva (2010).
- [9] *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by R. Eason, John Wiley & Sons, 2007.
- [10] Y. Oniki, Y. Iwazaki, M. Hasumi, T. Ueno, and K. Kuroiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 05DA01 (2009).
- [11] 池尾信行, JEOL Application Note, AP78 (1995).
- [12] J. M. Sanz, *Vacuum*, **37**, 445 (1987).
- [13] 山村泰道, 滝口敬, 李之傑, *核融合研究* **66**, 277 (1991).
- [14] T. Ono, T. Kenmotsu, and T. Muramoto, *Simulation of the Sputtering Process in Reactive Sputter Deposition*, eds. by D. Depla and S. Mahieu, Springer (2008).
- [15] 剣持貴弘, 学位論文 (岡山理科大学, 1998)
- [16] 山村泰道, *表面科学*, **11**, 581 (1990).
- [17] T. Ono, M. Ono, K. Shibata, T. Kenmotsu, Z. Li, T. Kawamura, National Institute for Fusion Science (NIFS) report number NIFS-DATA-114 (2012).
- [18] A. Oliva-Florio, R. A. Baragiola, M. M. Jakas, E. V. Alonso and J. Ferron, *Phys. Rev. B* **35**, 2198 (1987).
- [19] R. V. Stuart, *Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering An Introduction*, Academic Press, (1983).
- [20] M. Quevedo-Lopez, M. El-Bouanani, S. Addepalli, J. L. Duggan, B. E. Gnade, R. M. Wallace, M. R. Visokay, M. Douglas, and L. Colombo, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4192 (2001).
- [21] R. A. Moline, *Recoil Implantation in Ion Implantation in Semiconductors 1976*, eds. by F. Chernow, J. A. Borders, and D. K. Brice, Springer, (1977).
- [22] 財満鎮明, 安田幸夫, *応用物理*, **63**, 1093 (1994).

査読コメント, 質疑応答**査読者 1. 井上雅彦 (摂南大学)**

本論文は、実用材料である HfO₂/Si 基板のスパッタ深さ方向分析を、極低角度入射ビーム法と通常法とで行い、両者の結果を比較することで極低角度入射ビーム法の長所と問題点を明らかにしたものです。表面分析技術の観点から非常に興味深く有益な内容を含んでおり、JSA に掲載する価値があると思います。よりわかりやすい内容とするため、気づいた点を述べますのでご検討ください。

[査読者 1-1]

低角度入射ビーム法は通常法に比べてアトムミキシングが非常に小さく抑えられるため深さ方向分解能が素晴らしく向上するというメリットがあるが、一方、直接はじきだし過程が主となるため選択スパッタリングの影響が顕著に現れてしまう、というのが本論文の主旨となっていると思いますが、今回のデータには下記に示しますように、もう一つ低角度入射ビームの長所が現れていると思います。今回の試料のように、基板の元素 (Si) より重い元素 (Hf) の overlayer を持つ試料をスパッタ深さ方向分析をする場合には、重い元素の基板への反跳注入が発生します。なお O は Si より軽いので O の反跳注入はかなり少ないはずで、Fig. 3 の TEM イメージから、SiO₂+HfSi_xO_x 層の厚みは 2 nm 程度と思われませんが、通常法のデプスプロファイルで Hf が Si 層のかなり深いところまで検出されるのはシリサイドの形成のみならず、反跳注入の効果が大きいと思われる。例えば Fig.12 では界面から 25 nm 付近まで入り込んでいますが深さ方向分解能 4.6 nm を考慮してもかなり深いです。一方低角度入射ビーム法では、例えば Fig. 8 では、Hf は Si 層に界面から 5 nm くらい入り込んでいますが、SiO₂+HfSi_xO_x 層の厚みは 2 nm 程度であることと、O のプロファイルから読み取られた深さ方向分解能が 1.5 nmであることを考えますと反跳注入の影響が非常に少ない計測が実現できており、シリサイドの厚みをかなり正確に反映しているのではないかと思います。以上のことをもう少し定量的に評価して、低角度入射ビーム法のもう一つの長所として論文に追記されると良いのではないかと思います。ご検討いただけますと幸いです。

[著者]

反跳注入を用いたデータ解析につきましてご教授いただきありがとうございます。界面における Hf NVV プロファイルの Si 基板側への入り込みをデプスプロファイルから読み取り、その結果を Table 2 にまとめて追加しました。また、3.2 通常法でのデプスプロファイルにおいて、“Hf NVV プロファイルは深さ約 55 nm 以降において Si 基板側に大きく入り込んだプロファイルである。そして、この入り込みについては Fig. 9~Fig. 12 が示すようにイオン加速電圧が高いほど深い傾向にある。”を追記しました。そして、極低角度入射ビーム法では反跳注入の影響が非常に少ない計測ができていて、また、Hf NVV プロファイルの Si 基板側への入り込みが ハフニウムシリサイドの厚みを反映していることについての内容を、本文 3.6 で追記しました。これにより、4.まとめに(5)を追記しました。また、反跳注入の効果を要旨に追記しました。

査読者 2. 匿名**[査読者 2-1]**

入射角度が電子ビームで 85 度、イオンビームで 83 度に対して「極低角度入射ビーム」という表現に違和感を覚えます。低角度と言え、5 度、7 度が適当だと思います。ISO 18115-1 では入射角度は試料法線からの角度と定義されていますので 85 度、83 度は正しい表現です。だからと言って極高角度入射とするのも違和感があります。

そこで ISO に定義されていない場合は、本文中で定義して、話を進める方が理解しやすいと思います。たとえば、以下のような文章をはじめの方で宣言してはいかがでしょうか。

「入射角度は試料法線からの角度と ISO 18115-1 で定義されているが、ここでは、試料表面からの角度、すなわち、すれすれ入射を極低角度入射とします。したがって、入射角度 85 度は、極低角度入射 5 度、入射角度 83 度は、極低角度入射 7 度となります。」

[著者]

入射角度につきましては、ご指摘のように試料表面からの角度で表し、そのことを、本文の“はじめに”の部分に追記しました。

[査読者 2-2]

3.5 節「この拡散層がイオンビームの照射によって

分解され]

HfSi_xO_y がイオンビームで分解する客観的事実があるといいますが、論文か実験データで示せないでしょうか

[著者]

“この拡散層がイオンビームの照射によって分解され”については、ご指摘のように客観的事実で説明できれば良いと思います。現状は、実験データや参考文献に乏しく、この点について説明することが難しく、現段階ではこのままの表現とさせていただきます。この件につきましては今後の課題とさせていただきます。